

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE NANCY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE NANCY

MENTION SCIENCES PHYSIQUES

par

Marcel REDOUTE

Professeur au Lycée Technique d'Etat de Nancy

PREMIERE THESE

LES MORPHODROMES DE CHLORURE DE SODIUM
EN PRESENCE DE GLYCOCOLLE OU DE CHLORURE MERCURIQUE

DEUXIEME THESE

Proposition de la Faculté

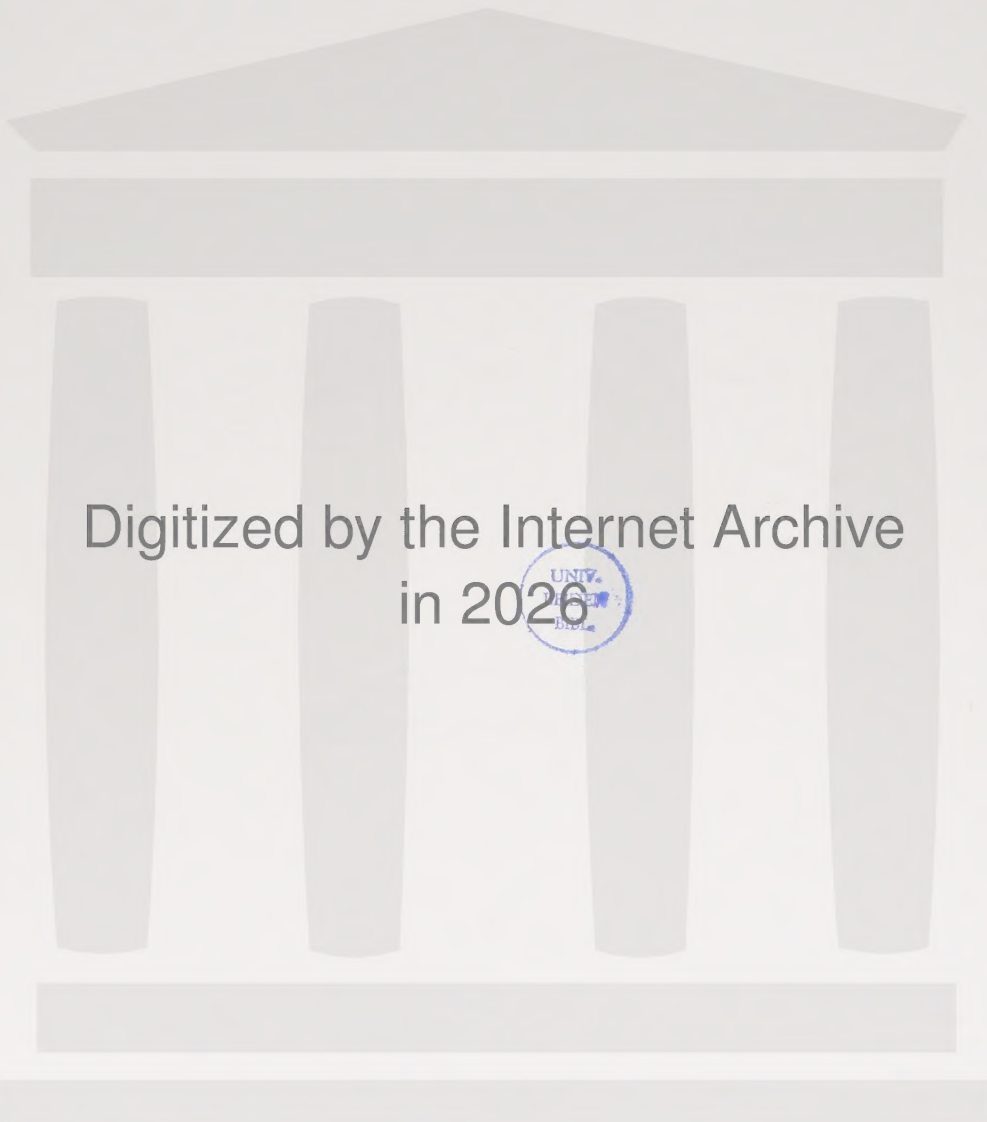
PROPRIETES MAGNETIQUES DES FERRITES

Soutenues le

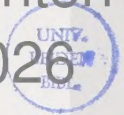
1966 devant la Commission d'Examen

MM. J.BOLFA Président

R.KERN }
G.ROCCI } Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026



https://archive.org/details/IA41551914_0033

UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - URION - ROUBAULT

Professeurs honoraires : MM. CROZE - RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHHORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - de MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - CAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - CHEVALLIER - WAHL - ECHEVIN.

Maîtres de conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET.

MM.

PROFESSEURS

URION	Chimie biologique	CAYET	Physiologie animale
DELSARTE	Analyse supérieure	MALAPRADE	Chimie
ROUBAULT	Géologie	HADNI	Physique
VEILLET	Biologie animale	BONVALET	Mécanique appliquée
BARRIOL	Chimie théorique	KERN	Minéralogie
BIZETTE	Physique	BASTICK	Chimie
GUILLIEN	Electronique	DUCHAUFOR	Pédologie
GIBERT	Chimie Physique	NEEL	Chimie organique ind.
LEGRAS	Mécanique rationnelle	GARNIER	Agronomie
BOLFA	Minéralogie	WEPPE	Minéralogie appliquée
NICLAUSE	Chimie générale	BERNARD	Géologie appliquée
FAIVRE	Physique appliquée	CHAMPIER	Physique
AUBRY	Chimie minérale	REGNIER	Physico-chimie
DUVAL	Chimie	GAY	Chimie biologique
COPPENS	Radiogéologie	WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	CONDE	Zoologie
SUHNER	Physique expérimentale	STEPHAN	Zoologie
HILLY	Géologie	EYMARD	Calcul dif. et int.
LE GOFF	Génie chimique	LEVISALLES	Chimie organique
CHAPON	Chimie biologique	CAPELLE	Mécanique rationnelle
HEROLD	Chimie minér. indust.	MANGENOT	Botanique
SCHWARTZ	Exploitation minière	Mme HERVE	M.M.P.

MM.

MAITRES DE CONFERENCES ET PROFESSEURS SANS CHAIRE

GOSSE	Mécanique physique	DEVIOT	Physique du solide
ROCCI	Géologie	BLAZY	Minéralogie appliq. (ENSC)
VUILLAUME	Psychophysiologie	BALESSENT	Thermo. chim. appliquée
Mme BASTICK	Chimie M.P.C. (Epinal)	JANOT	Physique M.P.C. (Epinal)
GUDEFIN	Physique	JACQUIN	Pédologie et chim. agric.
HORN	Physique propédeutique	CACHAN	Entomologie appli. (FNSA)
FRENTZ	Biologie animale	N.	Probab. et statistiques
AUROUZE	Géologie	N.	Mécanique (I.S.I.N.)
MARI	Chimie - (I.S.I.N.)	N.	Physique M.C.P.
LAFON	Physique (I.S.I.N.)	N.	Mathématiques
FELDEN	Phys. théor. et nucl.	N.	Mécanique expérimentale
FLECHON	Physique M.P.C	N.	Génie chimique
VIGNES	Métallurgie	N.	Math. propédeutique
Mlle HUET	Math. S.P.C.N.	N.	Math. S.P.C.N.

SECRETAIRE PRINCIPAL : C. CARON

A MA FEMME

A MES ENFANTS : Jean-Marie, Francine, Frédérique

A LA MEMOIRE DE MES CHERS PARENTS

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de NANCY dans le cadre d'une étude plus générale sur les halogénures alcalins en collaboration avec G. MATTERN, M. BIENFAIT et R. BOISTELLE. Cette étude a été faite sous la direction de M. le Professeur KERN à qui je dois de m'avoir fait comprendre et aimer la cristallographie.

Je remercie bien vivement M. le Professeur KERN pour le souci constant qu'il a manifesté pour mes travaux et la bienveillance dont il a fait preuve à mon égard.

Je n'oublierai pas R. BOISTELLE et tous ceux qui m'ont aidé c'est-à-dire le Laboratoire tout entier qui constitue véritablement une grande famille sympathique.

I. - INTRODUCTION

HISTORIQUE.

Une solution aqueuse de Na Cl est une phase amorphe dans laquelle les ions Na^+ et Cl^- solvatés sont dispersés au sein des molécules d'eau plus ou moins associées.

La cristallisation est le passage de cette phase amorphe à une phase organisée où les ions Na^+ et Cl^- sont disposés régulièrement suivant les directions d'un réseau cubique faces centrées. Cette nouvelle phase se limite par des faces qui paraissent macroscopiquement uniformes et qui en milieu pur sont généralement parallèles aux faces d'un cube : c'est la forme {100}. Si la cristallisation est rapide, ces cubes peuvent s'organiser en trémies. Par ailleurs certains auteurs ont constaté que l'adjonction de divers sels agissant parfois à dose très faible peut modifier la forme cristalline. Romé de l'Isle (1) a constaté depuis longtemps que le chlorure de sodium en présence d'urée cristallise sous forme d'octaèdres. On obtient également des octaèdres de Na Cl avec les sels suivants : Cd Cl_2 , Mn Cl_2 , Zn Cl_2 . Royer (2) a interprété l'action de Cd Cl_2 , Bunn (3) chercha à expliquer l'action de l'urée. Royer a montré également l'action réciproque existant entre l'impureté et le cristal sur lequel elle agit. Les ions ferrocyanure provoquent sur Na Cl la formation de dendrites et les ions ferricyanure l'apparition des formes {120} et {110} (4) (5) (6) (7).

Ces substances étrangères (que l'on qualifie souvent d'impuretés ou de compagnons de cristallisation) sont telles que leurs particules s'adsorbent sur les faces cristallines en voie de croissance et gênent le processus normal de cristallisation. De nouvelles faces peuvent apparaître, d'autres moins développées peuvent avoir un développement plus considérable. C'est ce que nous appelons un changement de faciès. Il est bien évident que, relativement au cristal qui s'édifie dans un milieu de croissance en phase liquide, il y a deux catégories de substances étrangères : le solvant lui-même et les impuretés ajoutées : ions, molécules, ou autres associations. C'est ainsi que dans une solution très sursaturée de chlorure de sodium on peut observer la formation d'octaèdres (8) (9). Ceci nous montre que, dans ce changement de forme cristalline deux facteurs peuvent intervenir : la sursaturation de la solution et la concentration de l'impureté. Le diagramme d'état où l'influence de ces deux facteurs est mise en évidence est appelé morphodrome, nous en donnerons une définition plus précise en I2.

Gaubert (10) (11) a donné une première explication de ces phénomènes. Il a étudié l'influence du bleu de méthylène sur le nitrate de plomb et le nitrate de baryum. Ces nitrates cristallisent sous forme d'octaèdres, mais en présence de bleu de méthylène on voit apparaître les faces

du cube. Les cristaux obtenus sont alors colorés, l'adsorption dans ce cas a lieu dans le cristal et l'on obtient des cristaux mixtes. Gaubert parle alors de syncristallisation et distingue le cas des cristaux mixtes de celui des solutions solides. Dans le premier cas le pléochroïsme du cristal est le même que celui des cristaux du colorant alors que dans le deuxième cas, il est différent. De toute façon, pour qu'un cristal mixte puisse se former, il faut qu'il y ait un bon accord entre les trois paramètres des mailles du cristal et de l'impureté. Les cristaux mixtes ont été étudiés par Seifert (12) et Neuhaus (13).

Dans la plupart des cas le changement de faciès est lié à une adsorption sur le cristal. Royer a montré qu'un changement de faciès se produit lorsque les mailles de la face nouvelle et d'une face d'un cristal de l'impureté avaient presque les mêmes dimensions. Le changement de faciès serait lié à l'épitaxie de l'impureté sur la face produite.

C'est Bunn (3) qui a ensuite parlé d'adsorption. La correspondance métrique entre les mailles ne suffit pas, il faut que les particules (atomes, molécules ou ions) aient une bonne position pour l'adsorption.

Nous arrivons maintenant à l'objet propre de notre travail : l'action de deux impuretés sur le faciès de NaCl : le glyocolle et le chlorure mercurique.

Sous l'action du glyocolle, les cristaux de NaCl laissent apparaître la forme {110} (dodécaèdre rhomboïdal), ce qui est l'objet du présent travail au cours duquel est faite une étude systématique de ce changement de forme cristalline. Celui-ci avait déjà été étudié par Seifert (14) qui en a donné une interprétation basée sur une analogie métrique et structurale entre le plan (110) de NaCl et le plan (100) du glyocolle.

Fenimore et Thrailkill (15) avaient étudié l'action réciproque existant entre NaCl et les ions dipolaires du glyocolle. Ils ont montré également qu'une modification du pH en détruisant les dipôles change le faciès habituel de NaCl dû au glyocolle : le dodécaèdre rhomboïdal fait place au cube. Nous avons repris cette étude en la précisant.

Depuis longtemps certains auteurs ont observé que Hg Cl₂ provoque également sur NaCl une modification de faciès analogue.

C'est Royer (2) surtout qui s'est occupé de l'action de Hg Cl₂ sur NaCl et qui en a donné une interprétation. Hg Cl₂ est orthorhombique ($a = 4,30 \text{ \AA}$, $b = 5,93 \text{ \AA}$, $c = 12,67 \text{ \AA}$) ; dans NaCl les faces (110) ont un réseau défini par une maille rectangle de côtés 3,97 et 5,63 $\text{\AA}$ qui est sensiblement identique à la maille rectangle du plan (001) de Hg Cl₂. Ceci est valable également pour KCl dont la maille rectangle du plan (110) a pour dimensions 4,30 $\text{\AA}$ et 6,20 $\text{\AA}$.

L'interprétation de Royer repose encore ici sur une analogie métrique et structurale. La croissance de la face (110) de NaCl est ralentie par suite de l'adsorption des molécules de Hg Cl_2 et c'est cette face qui se développe. Maintenant, est-ce bien à l'état moléculaire que Hg Cl_2 se fixe sur la face (110) de NaCl ?

Certains auteurs admettent la présence d'ions tétraédriques Hg Cl_4^{2-} (16) (17) qui pourraient exister isolément dans la solution où sous forme de chaînes octaédriques $\text{Hg Cl}_4^{2-}_n$ (18) (19). La couche d'adsorption pourrait peut-être correspondre à la formation du composé défini $(\text{Na}_2 \text{ Hg Cl}_4, \text{H}_2\text{O})$ ce qui serait comparable à l'interprétation donnée par Palm et Mac Gillavry (20) à propos de NaCl en présence d'urée (21). Il est curieux de constater que des chaînes d'octaèdres plus ou moins déformés $(\text{Hg Cl}_4)_n$ existent dans la structure de Hg Cl_2 solide et des divers chloromercurates qui ont été étudiés $2 \text{ KCl}, \text{Hg Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$ (22), $\text{NH}_4 \text{ Hg Cl}_3$ (23) et Na Hg Cl_3 (24) ainsi que dans l'acide chloromercurique $\text{H}_2 \text{ Hg Cl}_4, 3 \text{ H}_2\text{O}$ (25).

Comment interviennent ces impuretés dans la croissance cristalline ? Elles agissent en modifiant le film superficiel qui entoure le cristal. Un cristal n'est pas en contact direct avec la solution, mais avec un film d'adsorption que l'on peut considérer comme une phase bidimensionnelle. En modifiant la structure de cette phase on peut modifier la forme cristalline.

2. Définition d'un morphodrome.

La sursaturation d'une solution peut suffire à elle seule, à modifier seule le faciès d'un cristal. A faible sursaturation on obtient toujours pour NaCl la forme $\{100\}$ et à forte sursaturation la forme $\{111\}$ (8) et (9).

Imaginons une solution saturée à t_1° de concentration C_1 , refroidissons brusquement cette solution à $t_2 < t_1$. La concentration d'une solution saturée à t_2 étant $C_2 < C_1$, nous appelons dépassement ou degré de dépassement le rapport de la concentration initiale à la concentration finale

$$\beta = \frac{C_1}{C_2} \quad (\beta > 1).$$

La sursaturation de la solution est représentée par $C_1 - C_2$ et le degré de sursaturation par $(C_1 - C_2) / C_2$.

Les formes de croissance d'une espèce cristalline dépendent non seulement de la sursaturation de la solution, mais également de la teneur en impureté.

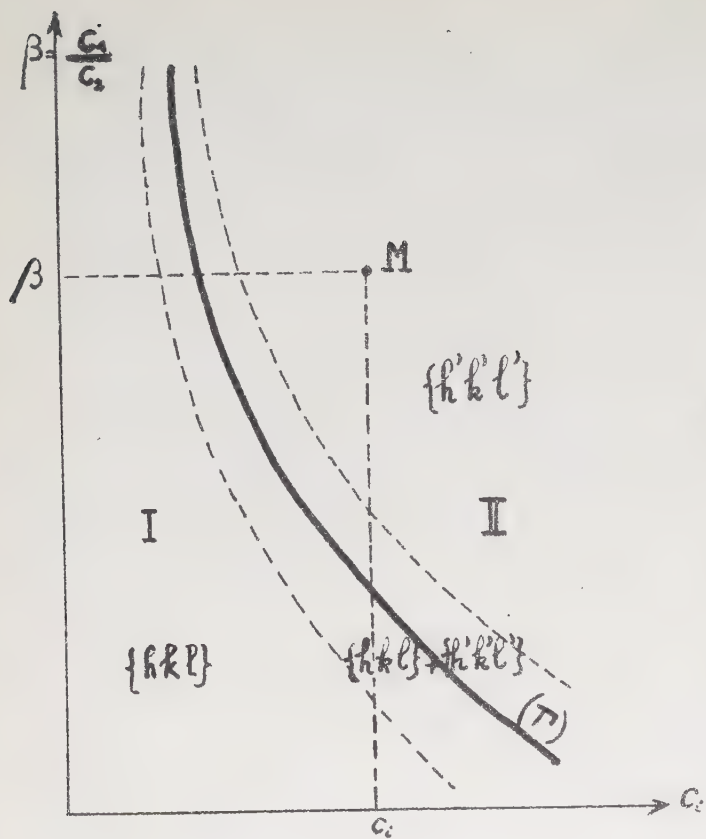


fig 1

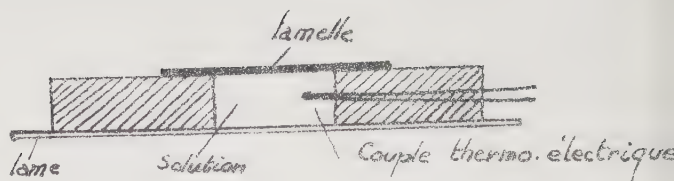


fig 2

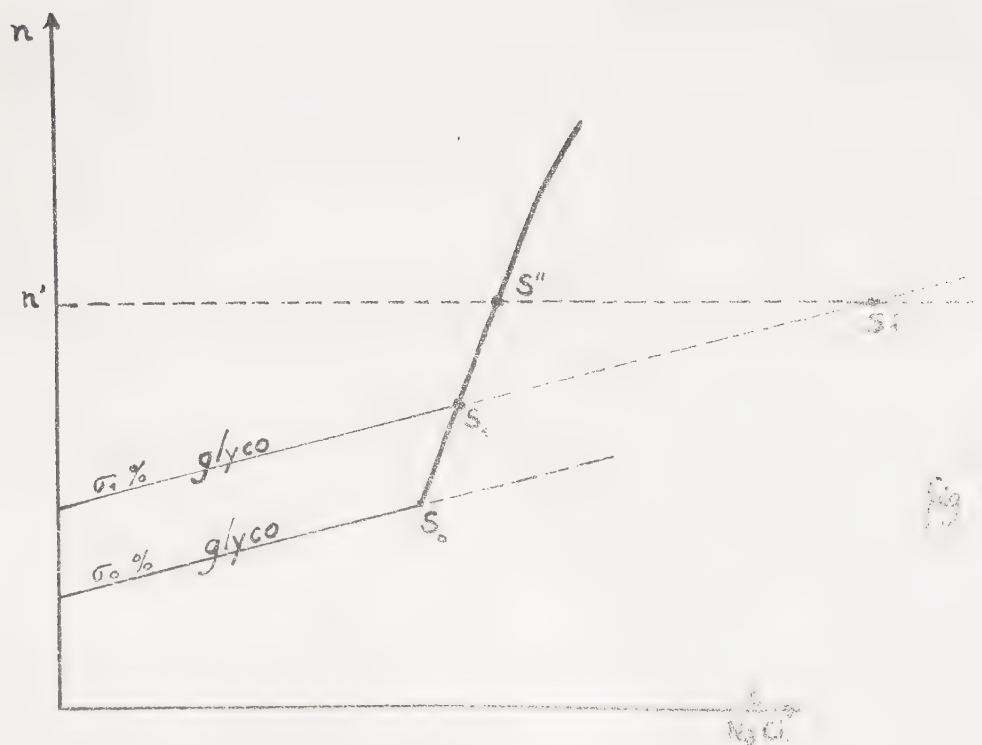


fig 3

Si nous portons le degré de dépassement $\beta = C_1/C_2$, en ordonnées et la concentration en impureté C_i en abscisses, il est possible de faire correspondre à chaque point figuratif une forme de croissance qui est un ensemble des formes cristallographiques qui se trouvent en présence à un instant donné par le jeu de vitesses de croissance différentes.

Pour certaines valeurs de β et de C_i les formes observées sont les mêmes. L'ensemble des points M du plan correspondants constitue un domaine particulier à la forme de croissance considérée. (Fig. 1).

Le plan se trouve ainsi partagé en régions telles que (I) et (II). Ces régions sont séparées par des courbes (Γ) telles que lorsqu'on franchit une de ces courbes en faisant varier β et C_i , la forme de croissance est modifiée, il apparaît des faces nouvelles. En fait les lignes ne sont pas aussi brutales. Il existe des domaines $\{hkl\}$, $\{hkl\} + \{h'k'l'\}$, $\{h'k'l'\}$. Ces diagrammes sont appelés des morphodromes dont nous pouvons donner la définition suivante :

Un morphodrome est un diagramme d'état plan dans lequel chaque point figuratif est associé à une forme de croissance déterminée. L'apparition de cette forme étant fonction de deux grandeurs : le degré de dépassement et la concentration de la solution en impureté.

II. - DETERMINATION DES MORPHODROMES

Pour obtenir un morphodrome il est nécessaire lors de l'apparition d'une forme cristalline de connaître la sursaturation et la concentration en impureté. Pour déterminer β il est nécessaire de connaître la solubilité, d'où la nécessité de déterminer les courbes de solubilité ce qui sera examiné en II 3.

Pour des β faibles ($\beta < 1,07$) il suffit simplement pour obtenir la sursaturation d'opérer par abaissement de température. Mais pour des β plus élevés il est nécessaire d'opérer par évaporation et la détermination de l'indice de réfraction permet par exemple de mesurer les concentrations ce qui permet de déterminer à la fois la sursaturation et la concentration en impureté. Evidemment cette méthode est applicable aux β faibles, mais elle est certainement plus compliquée que la première car elle nécessite l'établissement de deux réseaux de courbes.

1. Cas des faibles ($\beta < 1,06 - 1,07$)

L'obtention des solutions saturées a été décrite (26). On opère dans des erlenmeyers renfermant une quantité de sel un peu supérieure à celle qui est nécessaire pour obtenir la saturation, on ajoute en même temps une quantité connue d'impureté (glycocolle ou Hg Cl_2). Après avoir mis la quantité d'eau nécessaire les solutions sont placées dans un bain d'huile de paraffine à température constante et chacune d'elles est agitée mécaniquement. On filtre ensuite rapidement en prenant les précautions nécessaires et la solution filtrée est placée au bain-marie en attendant son utilisation.

L'examen des cristaux formés a lieu au microscope ordinaire.

La solution chaude est placée dans de petites capsules (fig. 2) préparées spécialement et couvertes d'une lamelle, la température étant repérée à l'aide d'un couple thermo-électrique. On note le faciès des premiers cristaux formés et la température correspondante.

2. Cas des élevés.

1.2.1. Principe de la méthode.

Une solution saturée en Na Cl contenant une certaine quantité

NaCl - Glycocolle

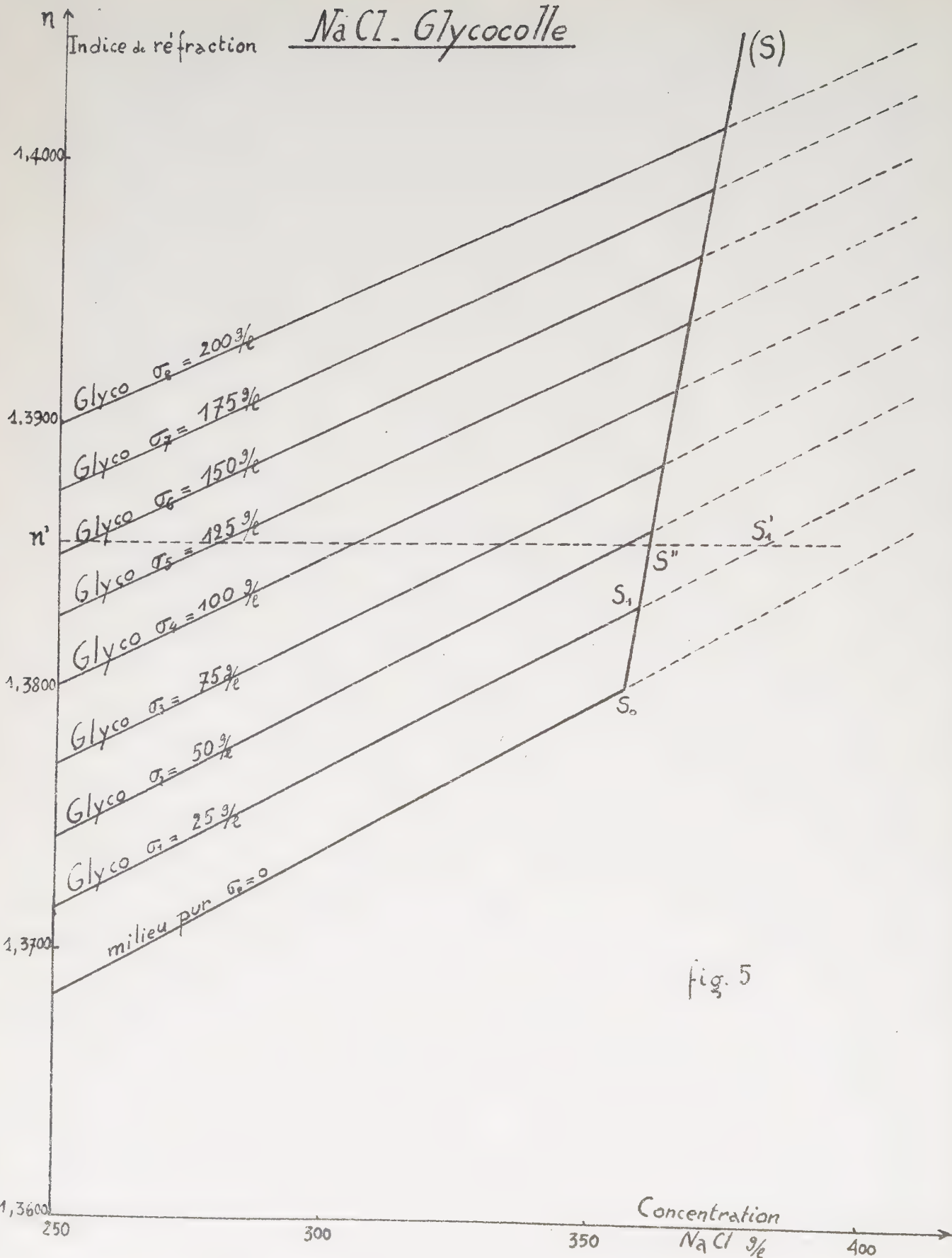


fig. 5

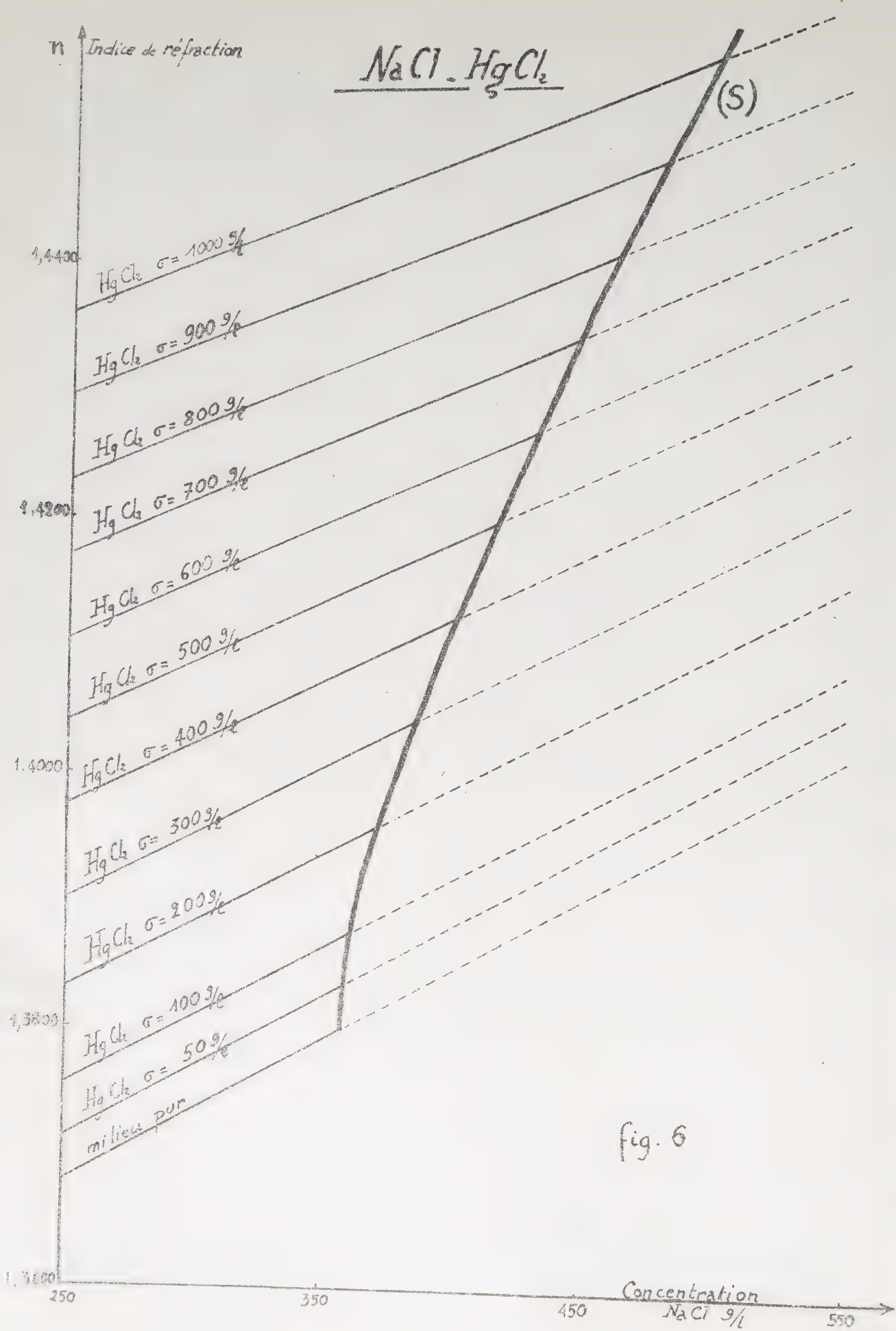


fig. 6

de glyocolle ou de Hg Cl_2 est évaporée sur la demi-boule d'un réfractomètre d'Abbe-Fulfrich.

Il faut au préalable déterminer le réseau de courbes indice de réfraction-concentration en sel en fonction de la concentration en impureté (fig. 3).

Prenons le cas du glyocolle. On prépare des solutions de différentes concentrations en glyocolle avec des quantités croissantes de NaCl (27). On mesure l'indice de réfraction de ces différentes solutions, les courbes sont sensiblement des droites parallèles. Les points $S_0, S_1 \dots$ de chacune de ces droites correspondant à la saturation en NaCl déterminent une courbe S qui, dans le cas du glyocolle est sensiblement une droite (fig 5). On peut utiliser les parties de ces droites qui correspondent à des solutions sursaturées en NaCl . Soit S_1 le point figuratif d'une solution à étudier, elle est saturée en NaCl et renferme G_1 % de glyocolle. On place une goutte de cette solution sur la demi-boule du réfractomètre et on évapore partiellement. Lorsque les premiers cristaux apparaissent on mesure l'indice n' . S'il y avait simplement augmentation de la concentration en NaCl , le point figuratif serait S'_1 . Si au contraire on considère que la solution reste saturée en NaCl , mais que la concentration en glyocolle a augmenté le point figuratif serait S'' . Les deux concentrations ont augmenté en réalité, et le point figuratif est entre S'' et S'_1 . Pour déterminer la position de ce point on trace la courbe [(1) fig. 4] donnant la concentration du glyocolle en fonction de la concentration en NaCl pour n' constant. Cette courbe se déduit du graphique de la figure 5, c'est une droite puisque celui-ci est formé de droites sensiblement équidistantes. Ensuite, le point que nous cherchons doit correspondre à un rapport $C_{\text{glyocolle}}/C_{\text{NaCl}}$ constant qui est celui correspondant à S_1 , ce qui donne une droite passant par l'origine [(2) fig. 4]. L'intersection des droites (1) et (2) donne la concentration en NaCl correspondant à l'apparition des cristaux d'où $\beta = C_1/C_2$.

On opère de la même façon avec le chlorure mercurique (fig. 6)

2.2. Usage du réfractomètre.

La mesure des indices a été effectuée à l'aide du réfractomètre d'Abbe à demi-boule, éclairé en lumière jaune du Na (fig. 7).

Environ $1/4 \text{ cm}^3$ de solution est étendue sur la demi-boule et examinée à l'aide de la lunette d'observation. On désature au départ la solution afin d'empêcher la formation prématurée de cristaux avant d'obtenir de plus grandes sursaturations. On évapore partiellement la solution en envoyant un courant d'air sec. Lorsqu'on atteint un indice convenable la cristallisation est amorcée à l'aide d'une petite tige en matière plastique. On observe les premiers cristaux obtenus et on note l'indice correspondant qui permet de déterminer le degré de dépassement β qui caractérise la sursaturation de la solution au moment où les premiers cristaux apparaissent. La connaissance de β et des formes

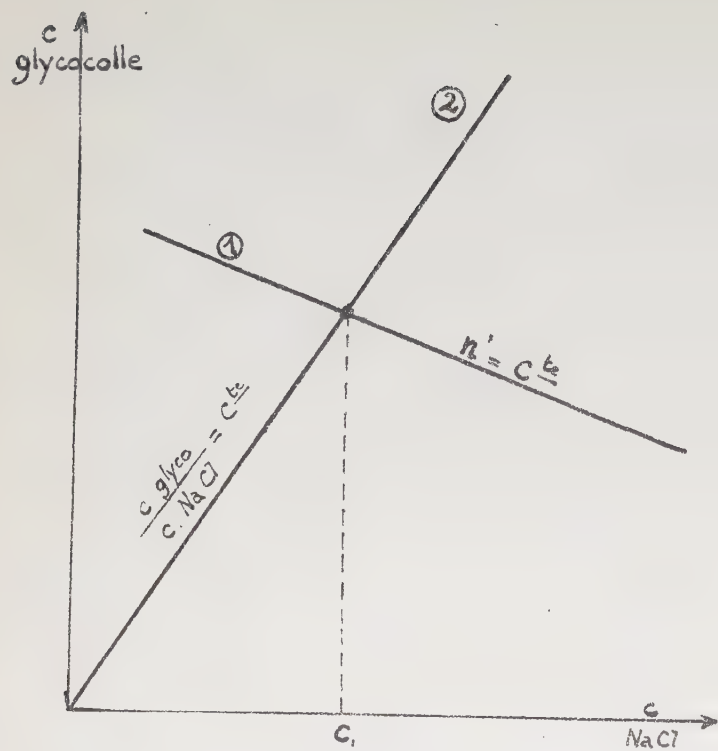


fig 4

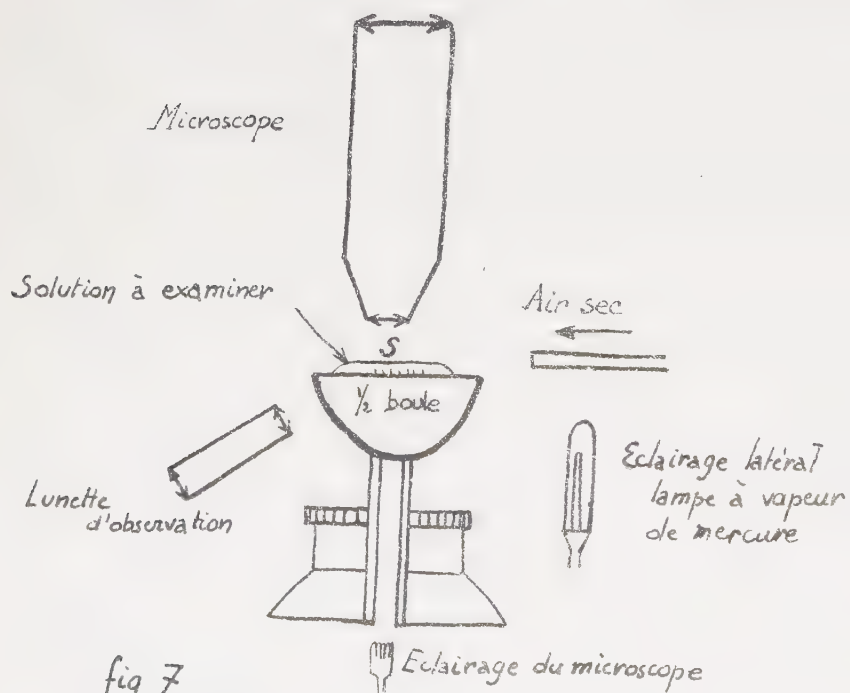


fig 7

Réfractomètre d'Abbe surmonté d'un microscope pour l'observation des cristaux.

cristallines permet l'établissement des morphodromes (28)

2.3. Critique de la mesure : Expérimentalement $\frac{\Delta n}{\beta} \ll 2.10^{-2}$

On observe environ la première centaine de cristaux ayant précipité, leur dimension moyenne étant 10^{-3} cm, leur masse est sensiblement égale à 2.10^{-7} g. Pour un $\beta \sim 1,2$ la masse de NaCl qui, au maximum pourrait se déposer dans un volume de $1/4$ cm³ serait environ 2.10^{-2} g. d'où $\Delta\beta/\beta = -10^{-5}$.

La température ne reste pas bien constante $\Delta n/\Delta\Theta \sim 5.10^{-5}$ et $\Delta n/\Delta\beta \sim 10^{-2}$. Pour $\Delta\Theta = 1^\circ$, $\Delta n \sim 5.10^{-5}$ et $\Delta\beta = 5.10^{-3}$ d'où $\Delta\beta/\beta \sim 5.10^{-3}$ ce qui est pratiquement négligeable. Il n'y a pas lieu de tenir compte de la chaleur de cristallisation. Son influence la plus grande serait obtenue en supposant la transformation adiabatique ce qui donnerait $\Delta\Theta \sim 3.10^{-6}$.

L'évaporation produit une absorption de chaleur plus grande : en admettant que l'on évapore le $1/5$ de la solution, la quantité de chaleur absorbée serait $\Delta Q_{\text{cal}} \sim 1/5 \cdot 1/4 \cdot 10^4 / 18 \sim 25$ cal, ce qui pourrait en supposant le phénomène adiabatique produire un abaissement de température appréciable. Mais l'évaporation n'est pas instantanée et il se produit des échanges thermiques compensateurs avec le milieu extérieur. Si on évapore une quantité d'eau équivalente, on constate que la variation d'indice $\Delta n/n < 10^{-4}$ on peut donc considérer que la température demeure pratiquement constante ($\Delta\Theta < 1^\circ$) pendant l'évaporation.

En fait, on mesure la concentration assez loin du cristal, il est certain qu'au voisinage d'une face cristalline β n'est pas tout à fait le même, les halos de diffusion le montrent. Néanmoins on peut considérer que la concentration est uniforme dans la solution car le volume des cristaux est relativement petit.

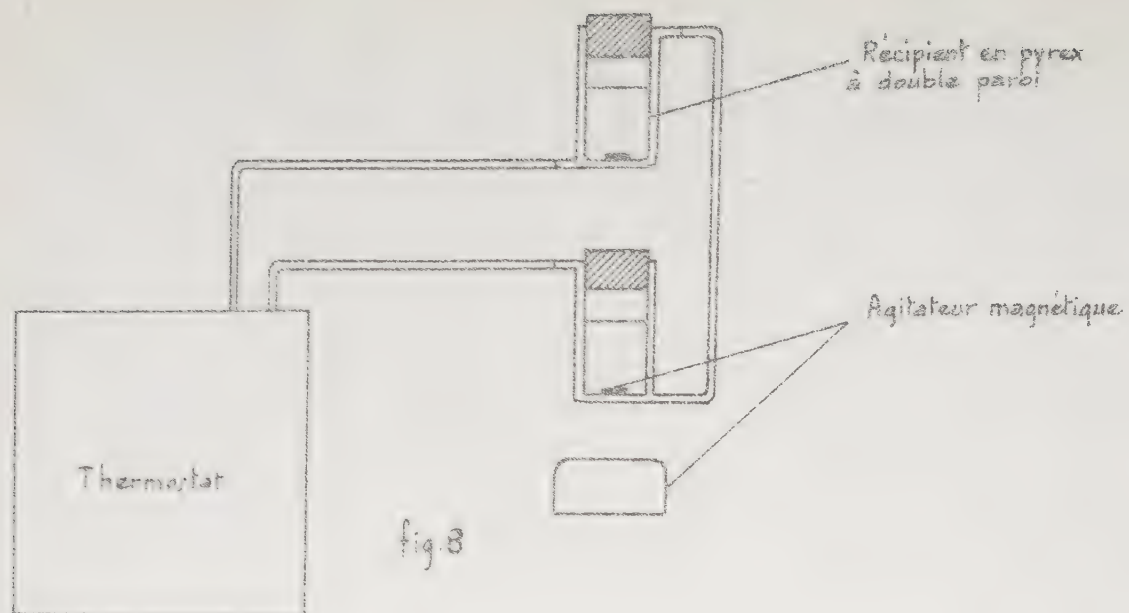
3. Détermination des courbes de solubilité.

Etant donné le grand nombre de points qu'il faut déterminer, nous employons une méthode visuelle plus précise et plus pratique que l'analyse chimique.

3.1. Solubilité de NaCl en présence de glycolle.

II.3.1.1. Principe.

On prépare une solution contenant m grammes de glycolle pour 100 grammes d'eau. On part de ag. de NaCl à une température donnée, par exemple à 30°C , on ajoute Y grammes de la solution de glycolle jusqu'à saturation. La masse de NaCl pour 100 g d'eau de la solution est donnée par



la relation : $B_{80} = a(m+100)/Y$

I.3.1.2. Opération pratique :

On utilise des récipients en pyrex à double paroi et à fond plat qui communiquent avec un thermostat (fig.9)

NaCl utilisé est séché à l'étuve à 80°C.

- A. On prépare les solutions de glycocolle aux différentes concentrations.
B. Dans un premier temps on construit grossièrement la courbe de solubilité.

1. On introduit 15g de NaCl dans l'appareil.
2. On ajoute la solution contenant le glycocolle (dans une pissette pesée au préalable) jusqu'à disparition complète de NaCl.
3. Peser la pissette, par différence on obtient la quantité de solution ajoutée.
4. Si la quantité de solution de glycocolle introduite est un peu trop grande on réajuste en ajoutant du NaCl par petite quantité.

Il doit toujours rester en fin d'opération deux ou trois grains de NaCl non dissous ayant tourné une heure environ sans se dissoudre mais que l'on peut supposer se dissoudre dans un temps plus long.

- C. Deuxième temps : réajuster les points de la courbe. On reprend les mêmes opérations que précédemment mais la quantité de solution de glycocolle à ajouter n'est plus indéterminée, on ajoute la quantité trouvée précédemment.

- Si NaCl est dissous entièrement (c'est que la solution précédente n'était pas saturée) on réajoute NaCl par petite quantité (10 mg) jusqu'à saturation.

- Si au contraire NaCl ne se dissout pas entièrement on ajoute un peu de solution.

- D. Même opération. Avant l'expérience on règle le thermostat rigoureusement à la température désirée et refait l'expérience. (C)

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant:

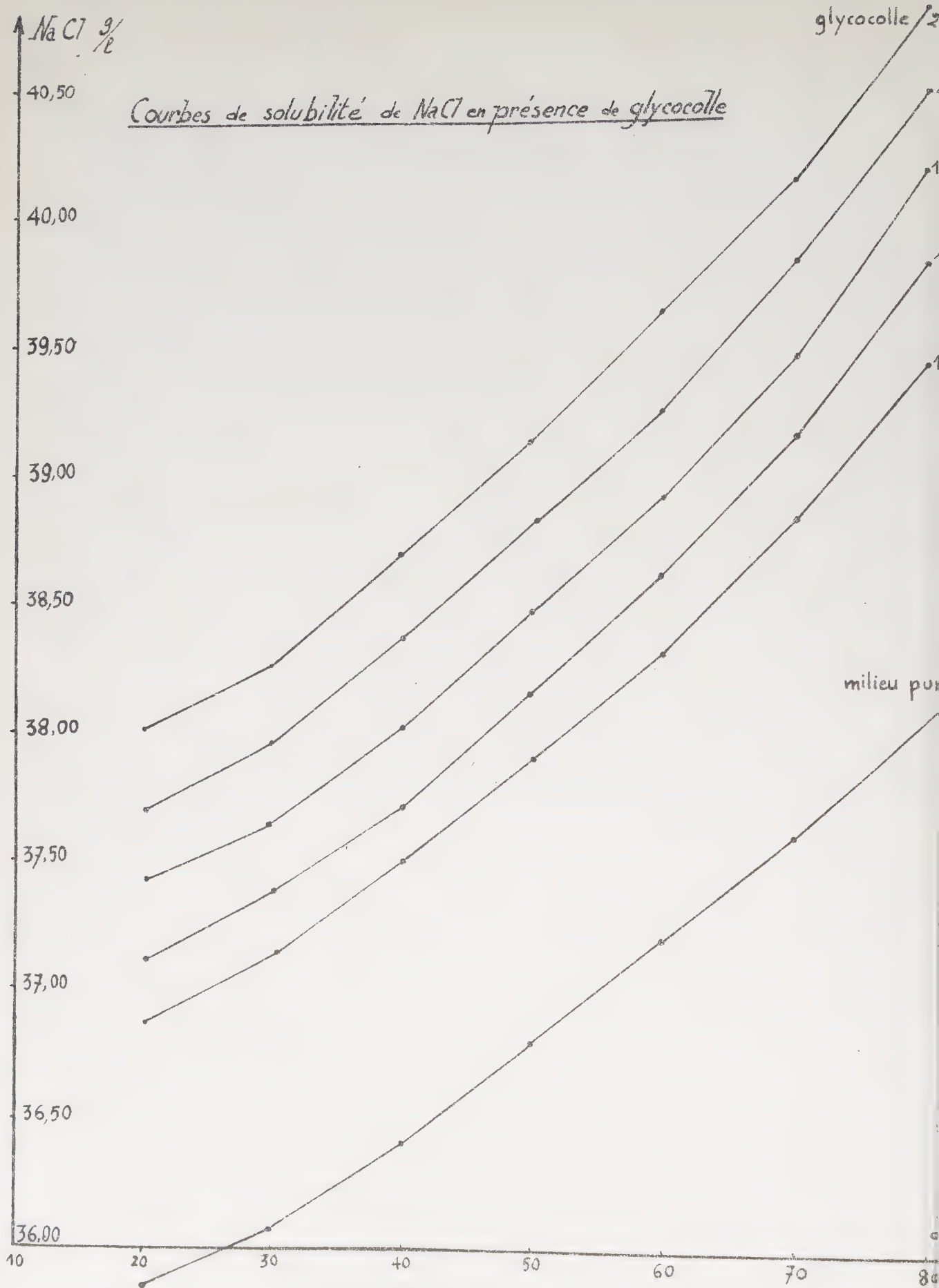


fig. 9.

SOLUBILITE DE NaCl EN PRESENCE DE GLYCOCOLLE
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
Milieu <u>pur</u>	35,85	36,07	36,40	36,80	37,20	37,60	38,04
Glycocolle 100g/l	36,88	37,15	37,50	37,90	38,32	38,84	39,42
" 125g/l	37,12	37,38	37,72	38,16	38,62	39,13	39,77
" 150g/l	37,43	37,66	38,02	38,48	38,93	39,45	40,15
" 175g/l	37,52	37,96	38,38	38,81	39,25	39,83	40,45
" 200g/l	37,73	38,26	38,70	39,14	39,65	40,11	40,78

Le diagramme de la fig. 9 permet de se rendre compte de l'allure des courbes de solubilité.

3.2. Solubilité de NaCl en présence de Hg Cl₂

Hg Cl₂ est assez soluble dans l'eau, de 63 g/l environ à 20°C à 360 g/l à 100°C et pour obtenir la forme {110} avec Hg Cl₂ il en faut une grande quantité (900 g/l).

Par ailleurs on ne peut employer la méthode utilisée avec le glycocolle car l'eau pure ne peut dissoudre des quantités aussi importantes de Hg Cl₂. Mais en présence de NaCl la solubilité du chlorure mercurique est très augmentée.

Opérations : 1) Dans 100g d'eau dissoudre 30 g. de NaCl.

2) A cette solution ajouter x grammes de Hg Cl₂

Solubilité de NaCl en présence de HgCl₂

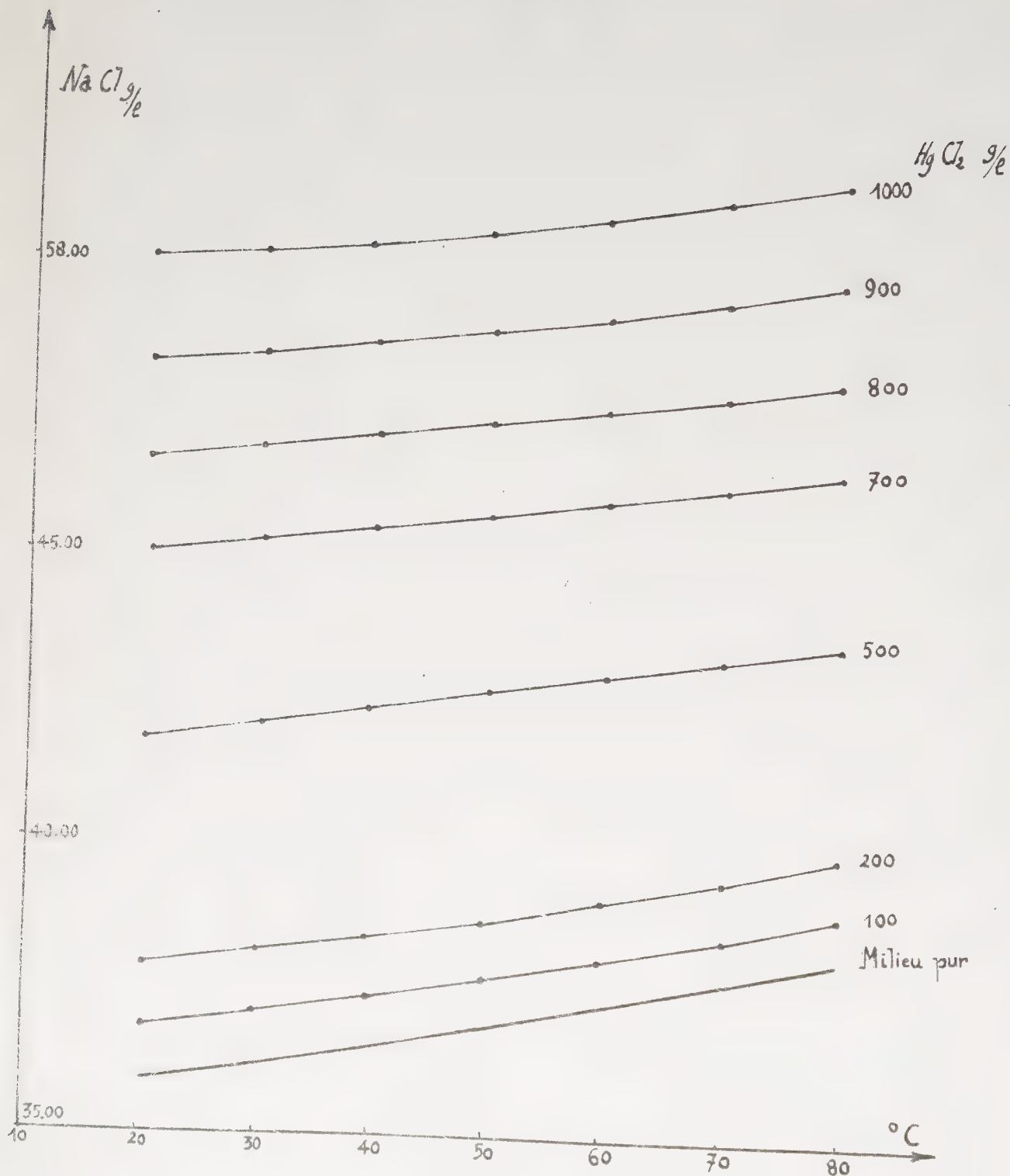


fig. 10

- 3) Mettre dans l'appareil y grammes de NaCl et les dissoudre en ajoutant z grammes de solution.

La solubilité calculée est $30 + (100+30+x)y/z$ grammes de NaCl pour 100 g d'eau.

Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant :

SOLUBILITE DE NaCl EN PRESENCE DE $HgCl_2$ EN

FONCTION DE LA TEMPERATURE

	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
lieu pur	35,35	36,07	36,40	36,80	37,20	37,60	38,04
$HgCl_2$ 100 g/l	36,75	36,98	37,31	37,66	38,00	38,43	38,88
200 g/l	37,86	38,08	38,34	38,62	38,98	39,38	39,92
500 g/l	41,76	42,02	42,28	42,54	42,81	43,12	43,44
700 g/l	45,00	45,20	45,41	45,55	45,74	46,06	46,40
800 g/l	46,60	46,80	47,04	47,18	47,36	47,62	47,88
900 g/l	48,28	48,41	48,59	48,75	48,97	49,22	49,56
1000 g/l	50,10	50,15	50,25	50,44	50,67	50,95	51,24

Le diagramme obtenu est représenté fig. 10. Bien qu'il y ait une augmentation sensible de la solubilité de NaCl, celle-ci varie moins avec la température qu'en présence de glycolle.

Morphodrome complet de NaCl en présence de glycolle

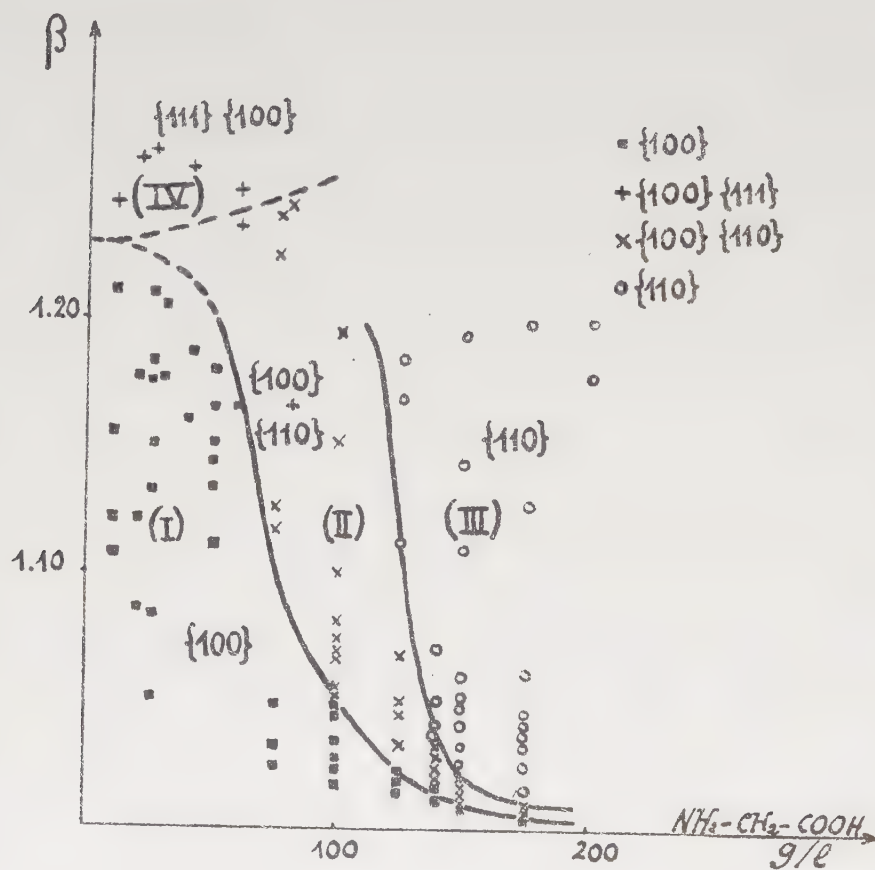


fig. 11

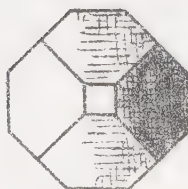


Fig. 12

III. - CAS DU GLYCOCOLLE (29)

I.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX -

Le morphodrome complet déterminé par les deux méthodes indiquées précédemment (II) est donné par la fig. 11, il correspond sensiblement à : $5,6 < \text{pH} < 5,8$.

Le plan est partagé en 4 régions. Dans la région (I) nous observons seulement le cube, dans la région II apparaissent des troncatures de dodécaèdres ayant des développements plus ou moins grands et dans la région (III) se forment uniquement des dodécaèdres.

Lorsque le dépassement β demeure constant, nous observons avec une concentration en glycolle croissante d'abord des cubes, puis des dodécaèdres avec une région de transition où les deux formes coexistent. Avec une concentration en glycolle constante, si celle-ci est faible nous n'observons que des cubes et pour des β élevés ($\beta < 1,23$) nous observons des facettes d'octaèdres. Pour des concentrations plus grandes en glycolle nous observons le passage graduel du cube au dodécaèdre. Au microscope se présente la forme combinée $\{110\} + \{100\}$ sous forme d'octogone avec un carré au centre : fig. 12 (a, b). Quant aux dodécaèdres ils se distinguent bien par leur contour polygonal plus ou moins régulier. Ils reposent souvent sur la lame par une face losange : fig. 12 c.

Il ne nous a pas été possible, même avec un β assez grand et une concentration en glycolle suffisante d'observer le passage du dodécaèdre à l'octaèdre. Le domaine correspondant à $\{111\}$ se situerait certainement bien au-dessus d'une horizontale d'ordonnée $\beta = 1,23$.

I.2. INFLUENCE DU pH (29)

Ch. P. Fenimore et A. Thrailkill (15) ont déjà constaté qu'en ajoutant de l'acide chlorhydrique à une solution de NaCl en présence de glycolle on obtient la forme $\{100\}$ pour des concentrations en glycolle où l'on obtient normalement des dodécaèdres. Il se produit le même phénomène en remplaçant HCl par NaOH.

Le changement de faciès de NaCl sous l'action du glycolle est donc sensible au pH. Fenimore et Thraill ont étudié ce phénomène au point de vue qualitatif, il nous a paru intéressant d'en faire une étude systématique.

2.1. Etude des solubilités de NaCl en présence de glycolle en fonction du pH.

Pour déterminer le dépassement il est nécessaire de connaître la solubilité de NaCl. Nous avons fabriqué des solutions N/10 N, 2 N, 3 N de HCl et NaOH. Nous nous sommes fixés une certaine concentration en glycolle (150 g/l). Avec les solutions acides et basiques précédentes nous avons préparé des solutions de glycolle à la concentration indiquée. La détermination des solubilités en NaCl des solutions précédentes a été faite à 20°C dans les récipients à double paroi déjà utilisés pour l'établissement des morphodromes (fig. 9).

Dans chaque cas nous faisons d'abord une détermination rapide et ensuite une détermination précise. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

<u>Solutions à 15 % de glycolle fabriquées avec HCl et NaOH</u>	<u>Normalité</u>	<u>Masse de NaCl pour 100 g de solution à 20°C</u>
<u>HCl</u>	N/10	32,14
	N	28,64
	2 N	24,81
	3 N	19,48
<u>NaOH</u>	N/10	31,75
	N	28,50
	2 N	25,23
	3 N	22,19

2. Détermination des formes cristallines et du pH des solutions.

Dans un erlenmayer on place 50 cc de solution et une quantité m_1 de NaCl supérieure à celle correspondant à la solubilité à 20°C (m_{20}). En portant ensuite la solution au bain-marie à une température convenable sur agitateur magnétique chauffant, la totalité du NaCl se dissout. On attend que la dissolution soit bien complète et l'erlenmayer est ensuite refroidi dans un thermostat à 20°C. Cette façon de procéder nous permet une détermination directe du dépassement, en effet $\beta = m_1/m_{20}$.

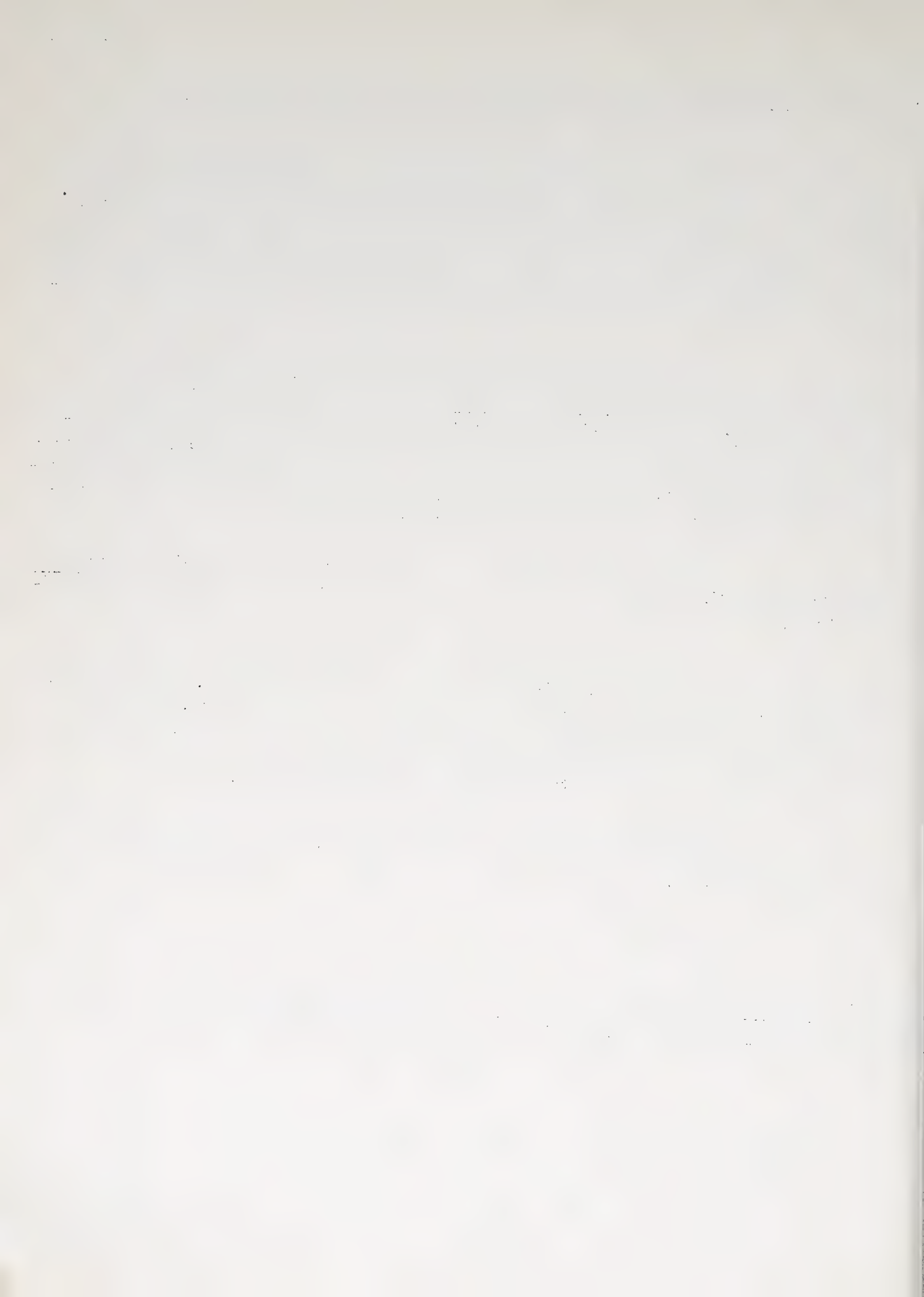
Lorsque la fiole conique est refroidie, on la porte sur la platine d'un microscope à statif inversé, très pratique pour l'observation des cristaux. Il suffit parfois d'agiter un peu pour déclencher la cristallisation et l'on observe bien ainsi les premiers cristaux formés. En augmentant progressivement la quantité de NaCl, ce qui entraîne l'élévation corrélative de la température de dissolution, on peut obtenir des points correspondant à la même solution initiale acide ou basique.

On détermine ensuite le pH de ces solutions à l'aide d'un pH mètre SEIBOLD à électrode de verre et à correction automatique de température.

Le pH de nos solutions a été mesuré dans les erlenmayers après refroidissement et cristallisation c'est-à-dire à 20°C. D'ailleurs on a constaté que le pH des solutions correspondant à la même normalité mais à des β différents, était sensiblement le même, la quantité de NaCl dissout étant pratiquement constante. C'est ainsi que pour le milieu pur (solution de glyocolle + NaCl à saturation) on a : $5,6 < \text{pH} < 5,8$.

Pour une solution saturée en NaCl fabriquée avec une solution de glyocolle correspondant à une solution 0,1 N. HCl, nous avons trouvé $3,15 < \text{pH} < 3,25$.

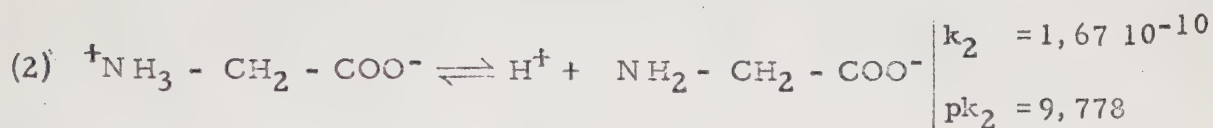
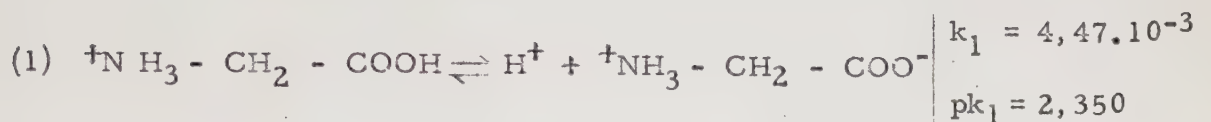
<u>Solution saturée en NaCl</u> <u>correspondant à HCl, xN + glyco.</u>	pH	<u>Solution saturée en NaCl</u> <u>correspondant à NaOH x N</u> <u>+ glyco</u>	pH
milieu pur (x = 0)	5,7	milieu pur (x = 0)	5,7
0,1	3,2	0,1	8,5
0,5	2,5	0,5	9,3
1	1,8	1	9,7



2.3. Dissociation du glycolle et point isoélectrique

Le glycolle $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ en solution purement aqueuse est constitué presque uniquement par des ions amphotères ou zwitterions $^+\text{NH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2^-$ (30). D'après Bjerrum, la proportion des molécules neutres $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ est insignifiante devant les ions doubles, de l'ordre de 10^{-5} . Pfeiffer a également adopté la représentation du glycolle par un ion dipolaire (31).

D'après Brönstedt, nous avons :



Pour simplifier l'écriture nous désignons :

les ions dipolaires $^+\text{NH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$ par RH_2^+

" monopolaires $^+\text{NH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$ par RH_2^+

" " $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2^-$ par R^-

Le pH de notre solution de glycolle à 150 g/l, calculé et mesuré correspond au point isoélectrique : $\text{pH} = 6,06$ (32) Au point isoélectrique, les concentrations en ions unipolaires sont pratiquement négligeables devant celle des ions doubles.

Si nous dissolvons dans la solution de glycolle précédente du NaCl jusqu'à saturation à 20°C , nous constatons que le pH devient égal à 5,7 ce qui correspond alors au point isoélectrique de la nouvelle solution. La valeur précédente du point isoélectrique a diminué par suite de l'introduction de NaCl qui a modifié la force ionique de la solution.

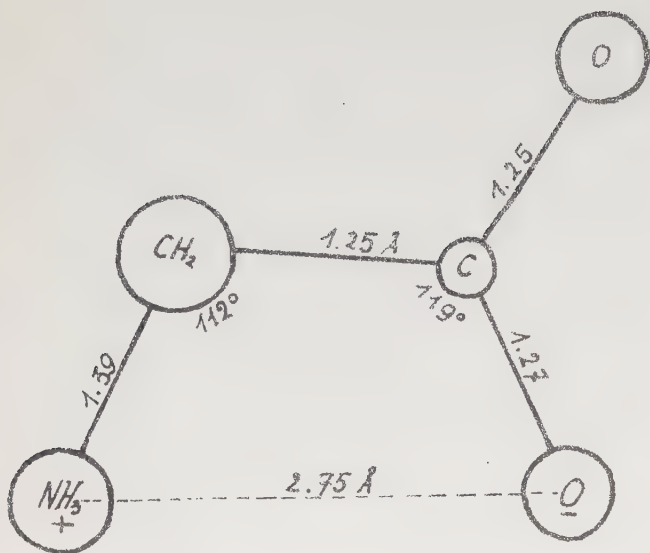


fig. 13

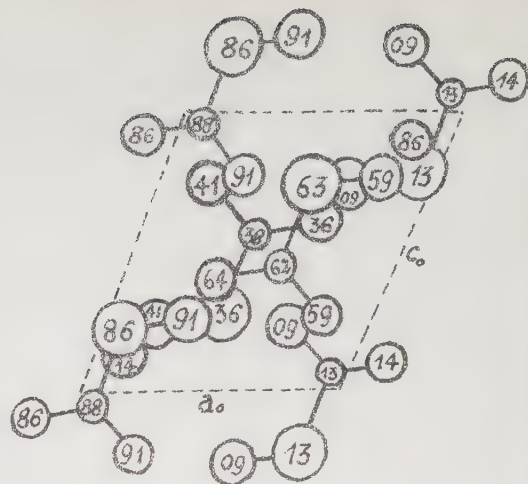


fig. 14

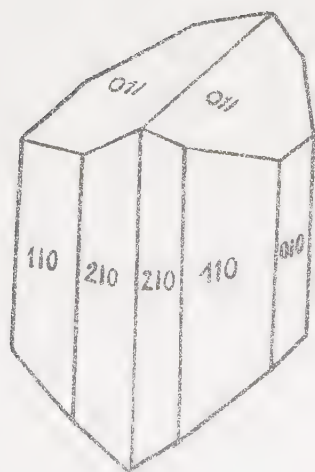
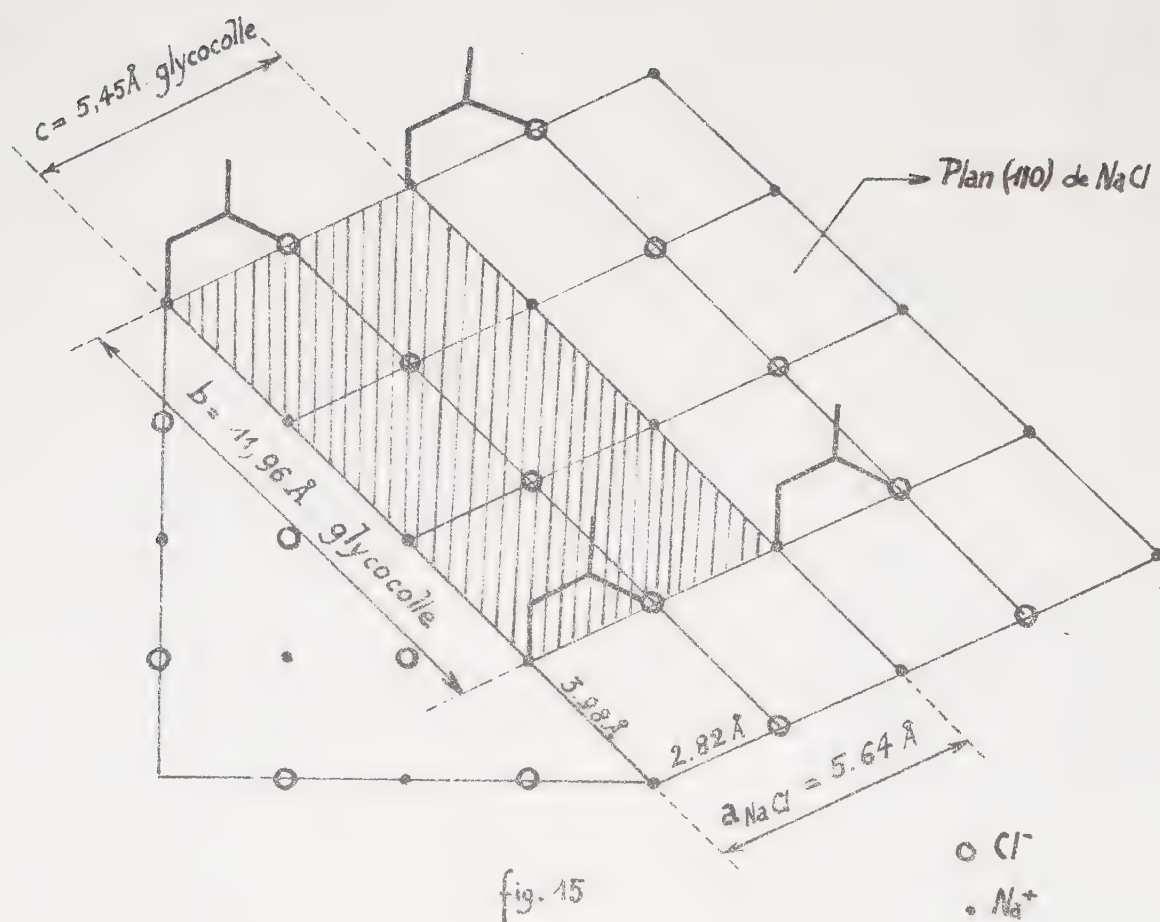
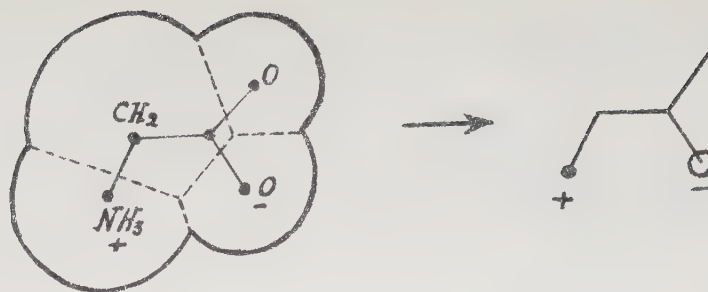


fig. 16



fig. 17
(d'après Seifert)



2.4. Essai d'interprétation du changement de faciès de NaCl en présence de glycocolle.

Nous donnons d'abord les éléments relatifs à la constitution de la molécule de glycocolle, la fig. 13 donne ses dimensions et la figure 14 la projection de la structure sur le plan (a, c). Ces documents sont extraits de Wyckoff. Le glycocolle est monoclinique

$$a_0 = 5,10 \text{ \AA} , b_0 = 11,96 \text{ \AA} , c_0 = 5,45 \text{ \AA}$$

$$\beta = 111^\circ 38'$$

$$\text{Groupe d'espace } C_{2h}^5 \text{ (} P2_1/n \text{)}$$

Interprétation d'après Fenimore - Thrailkill (15) et Seifert (14)

Il y a formation d'une couche d'adsorption sur la face (110) de NaCl, ce qui diminue sa vitesse de croissance et cette face apparaît sur le cristal ce qui donne le dodécaèdre rhomboïdal. Il y a analogie métrique entre le cristal et l'impureté considérée à l'état cristallisé bien qu'il s'agisse d'une couche d'adsorption essentiellement mobile que les ions Na^+ et Cl^- doivent déplacer pour que le cristal continue à croître. De toute façon la croissance dans une direction normale à cette face est fortement ralentie. Le plan (100) du glycocolle a une maille rectangle ($c_0 = 5,45 \text{ \AA}$, $b_0 = 11,96 \text{ \AA}$). Dans NaCl les faces (110) ont un réseau défini par une maille rectangle de côtés $a = 5,64 \text{ \AA}$ et $a\sqrt{2}/2 = 3,98 \text{ \AA}$.

La concordance est assez bonne.

$$a \sim c_0 \text{ Discordance } 3,5 \%$$

$$b_0 \sim 3 a\sqrt{2}/2 \rightarrow 3 \times 3,98 \text{ \AA} = 11,94 \text{ \AA} . \text{ Discordance } 2 \%$$

La coïncidence des mailles rectangle (110) de NaCl et (100) du glycocolle est indiquée sur la fig. 15. Des considérations métriques et structurales ont guidé les deux auteurs précédents. Fenimore et Thrailkill cependant ont bien montré l'action réciproque existant entre le glycocolle et NaCl. Si le glycocolle produit sur NaCl l'apparition de la forme $\{110\}$, inversement NaCl produit sur le glycocolle la forme $\{100\}$. Ceci est très intéressant car la forme $\{100\}$ n'est pas signalée par Groth (2) (fig. 16). Les faces (100) ne se développent pas lors de la cristallisation en milieu aqueux, mais si l'on fait cristalliser du glycocolle à partir d'une solution de NaCl la face (100) apparaît, c'est donc un argument en faveur de l'interprétation précédente, car si la face (100) n'apparaissait pas sur le glycocolle on aurait peine à concevoir la coïncidence de maille précédemment signalée.

Seifert en reprenant les considérations métriques déjà citées, se préoccupe de l'existence de chaînes de glycolle, ce que montre la fig. 17.

Fenimore et Thrailkill (15) ont également remarqué qu'en ajoutant H Cl ou Na OH en présence de glycolle on n'obtenait plus de dodécaèdres, mais des cubes. C'est ce phénomène que nous avons voulu étudier d'une façon systématique.

Quelle est l'espèce chimique responsable du changement de faciès ?

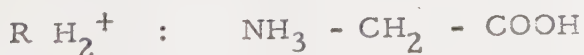
a) Concentrations en ions dipolaires des solutions étudiées

<u>Solutions acides :</u>	$[R H_2^+]$	$R H^+$
H Cl N/10	0,1	1,9
H Cl N/2	0,5	1,5
H Cl N	1	1

Solutions basiques :

	R^-	$R H^+$
Na OH N/10	0,1	1,9
Na OH N/2	0,5	1,5
Na OH N	1	1

Ces concentrations en ions-grammes par litre ont été calculées en se basant sur les deux équilibres du glycolle. Nous rappelons les notations utilisées :



Concentration en ions dipolaires $\text{NH}_3^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2^-$ ou $\text{RH}^\pm$ en fonction du pH pour une solution renfermant 150 g/l de glycolle

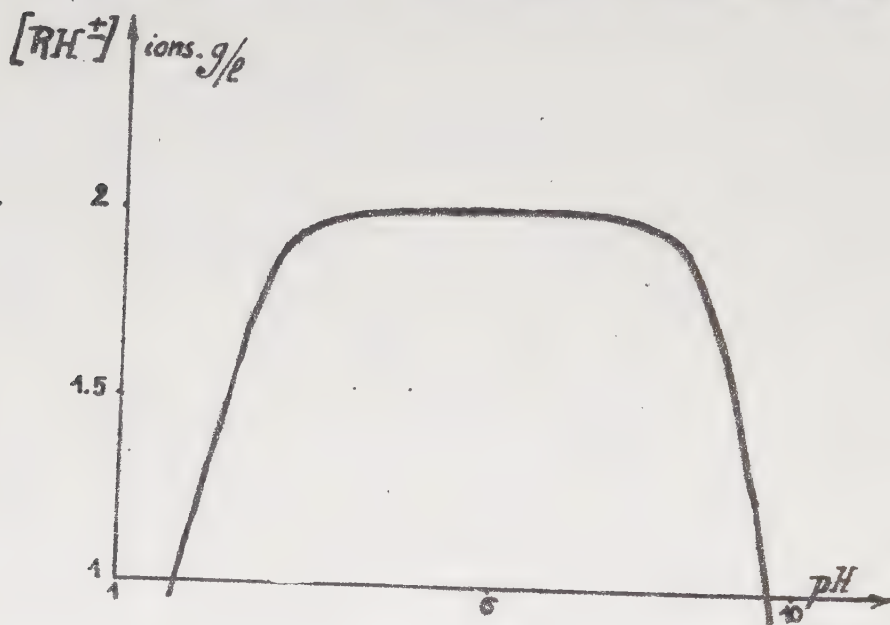


fig. 18

Morphodromie (β , pH)

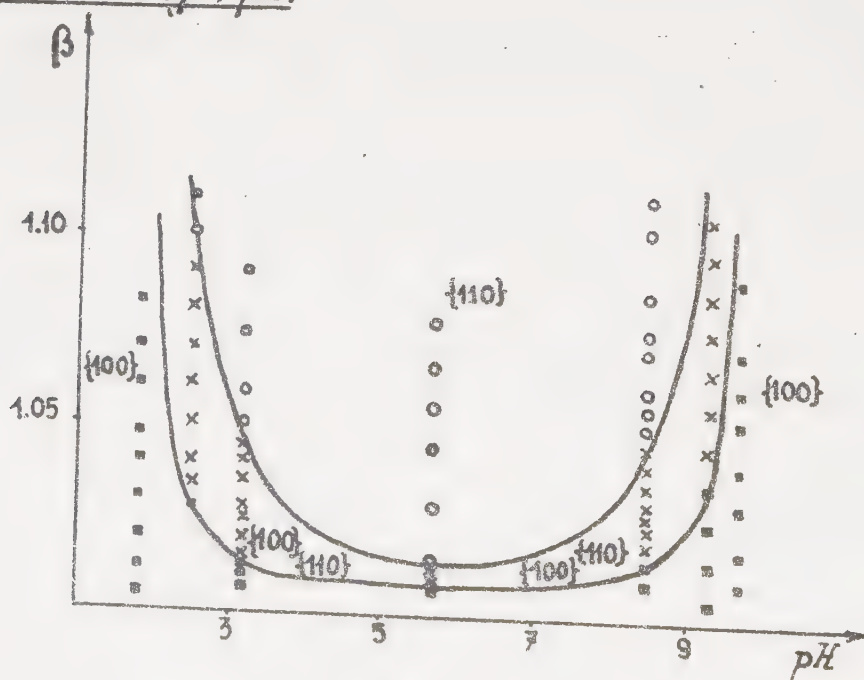


fig. 19

Nous avons porté sur un graphique (fig. 13) les variations de la concentration en ions dipolaires en fonction du pH pour une solution contenant 150 g/l de glycocolle.

Nous obtenons une courbe présentant un maximum assez large au point isoélectrique, c'est une sorte de plateau qui descend d'une façon assez abrupte sur les bords, ce qui indique une diminution assez rapide de la concentration en dipôles pour les solutions correspondant aux pH extrêmes. Corrélativement la concentration en ions unipolaires augmente.

b) Etude des formes cristallines de NaCl en présence de glycocolle en fonction du pH (29)

Nous avons préparé des solutions correspondant à divers degrés de sursaturation et par refroidissement à 20°C nous avons observé les faciès des premiers cristaux formés. Nous portons les résultats sur un diagramme (β , p H) nous obtenons ainsi un morphodrome un peu particulier (fig. 18). Nous avons pu opérer à pH sensiblement constant, en nous déplaçant sur une même verticale. Nous constatons en restant dans la région centrale, lorsque β croît un passage graduel du cube au dodécaèdre.

Les dodécaèdres qui apparaissent pour le β le plus faible correspondent au point isoélectrique. Or, c'est précisément dans cette région centrale que l'on trouve les molécules dipolaires de glycocolle.

Si au contraire on considère les pH extrêmes on n'observe que des cubes, or ces régions correspondent aux ions monopolaires. Nous avons pu tracer deux courbes pour lesquelles les vitesses de croissance ont respectivement les valeurs $\sqrt{100}/\sqrt{110} = \sqrt{2}/2$ et $\sqrt{100}/\sqrt{110} = \sqrt{2}$.

c) Conclusion

Les résultats précédents montrent que l'espèce responsable du changement de forme $\{100\} \rightarrow \{110\}$ est l'ion dipolaire $^+\text{NH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$

On remarque d'autre part que la distance $[\text{NH}_3^+ - \text{O}^-] = 2,75 \text{ \AA}$. Les deux extrémités du dipole est sensiblement égale à la distance $\text{Na}^+ \text{Cl}^- = 2,80 \text{ \AA}$ (fig. 13). On peut donc penser que dans la couche d'adsorption les extrémités du dipôle occuperaient les sites des ions Na^+ et Cl^- du plan (110) de NaCl. La figure 14 montre que sur la face (100) du glycocolle, il y a seulement deux molécules qui ont la bonne disposition pour l'adsorption, ce qui donnerait la disposition schématisée de la figure 15, les autres ions $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ du plan (110) assurant éventuellement des liaisons latérales entre les molécules de glycocolle.

Il est intéressant d'observer dans le plan (100) du glycocolle, en présence de chaînes ayant la direction $\{001\}$ ces chaînes sont constituées par des ions dipolaires réunis les uns aux autres par des liaisons hydrogène.

Profil d'une face (110)₂ de NaCl après adsorption de glycocolle

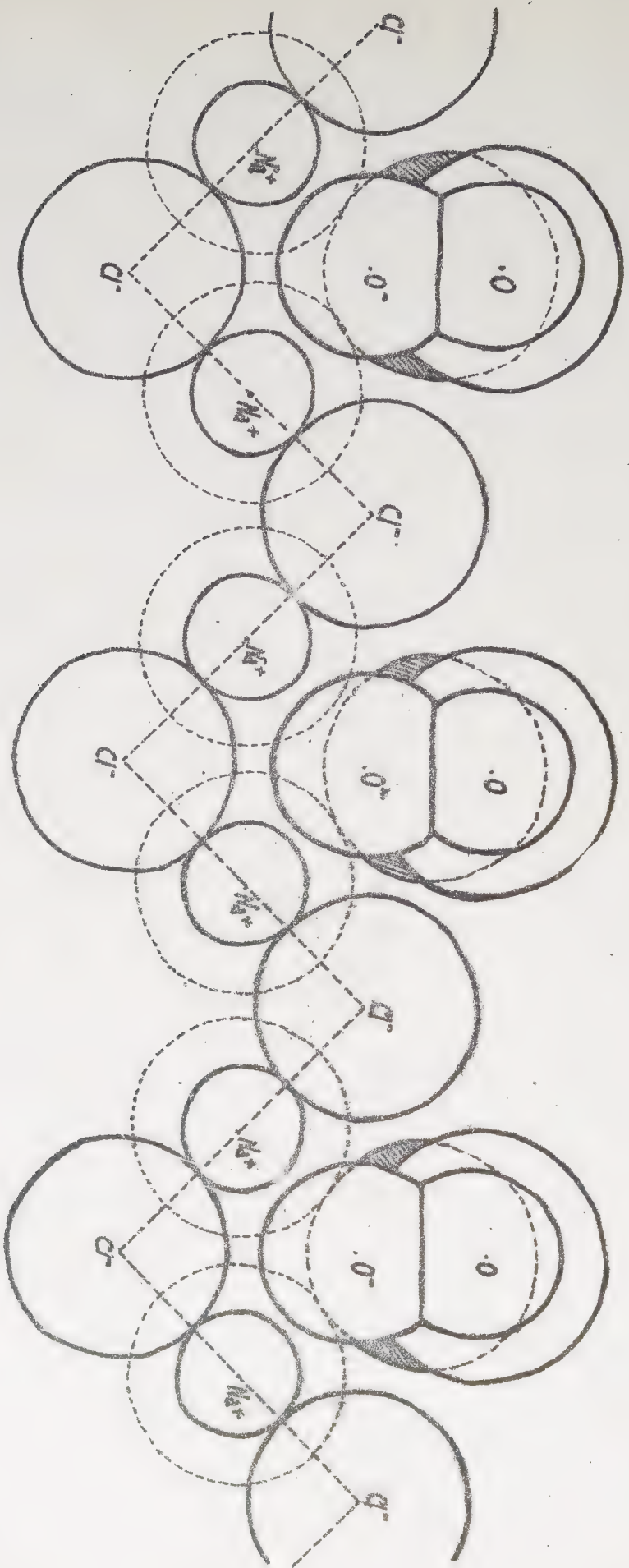


fig 20

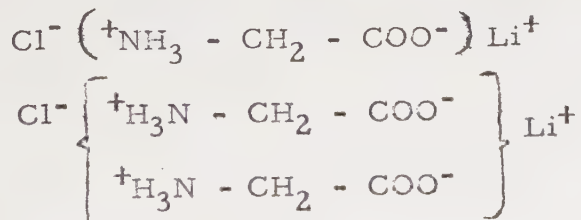
es liaisons existeraient (voir Wyckoff) entre les groupements CO et NH₂, elles ont d'ailleurs signalées par Seifert (14). Si l'on considère la figure 22, la distance O₁ - N 2,5 Å et la distance O₂ - N 3,4 Å ce qui indiquerait deux types de liaisons unissant deux molécules de glycolle consécutives : une liaison hydrogène et une liaison ionique.

En solution aqueuse une des structures stables d'une face (110) de NaCl est du type (110)₂ (fig. 20). On pourrait ainsi concevoir dans les gradins des chaînes d'ions dipolaires (fig. 21) qui seraient solidement liées grâce aux dipôles. Seifert avait déjà noté de telles chaînes et avait observé que les faces (110) étaient striées et que ces stries étaient parallèles aux arêtes du cube. Cette observation viendrait à l'appui d'une adsorption linéaire suivant les gradins de direction [100].

Il est intéressant de remarquer que, si la couche d'adsorption ne réalise pas intégralement la structure de la face du cristal de l'impureté du moins semble-t-elle réaliser certains éléments les plus stables de cette structure comme par exemple ici, les chaînes de dipôles qui en constituent l'ossature.

Il serait également possible de dire que la couche d'adsorption correspond à un composé bidimensionnel hypothétique :

[NH₃⁺ - CH₂ - COO⁻, Na⁺Cl⁻]. En effet Pfeiffer (34) signale l'existence de combinaisons moléculaires cristallisées des aminoacides avec les sels neutres, les combinaisons renfermant pour une molécule de sel Me X, une, 2, 3 ou 4 molécules d'acide. Ces composés cristallisés se forment lorsqu'on évapore un mélange des solutions aqueuses des deux corps. C'est ainsi que les combinaisons du Li Cl avec une ou deux molécules de glycolle pourraient être représentées par :



C'est pour cette raison que la solubilité du glycolle serait augmentée par la présence de NaCl.

De même par action de HCl, on peut obtenir des sels finis très solubles dans l'eau, souvent faciles à obtenir bien cristallisés :





Chaîne de Glycocolle dans un "step" (Coupe suivant le plan de symétrie)

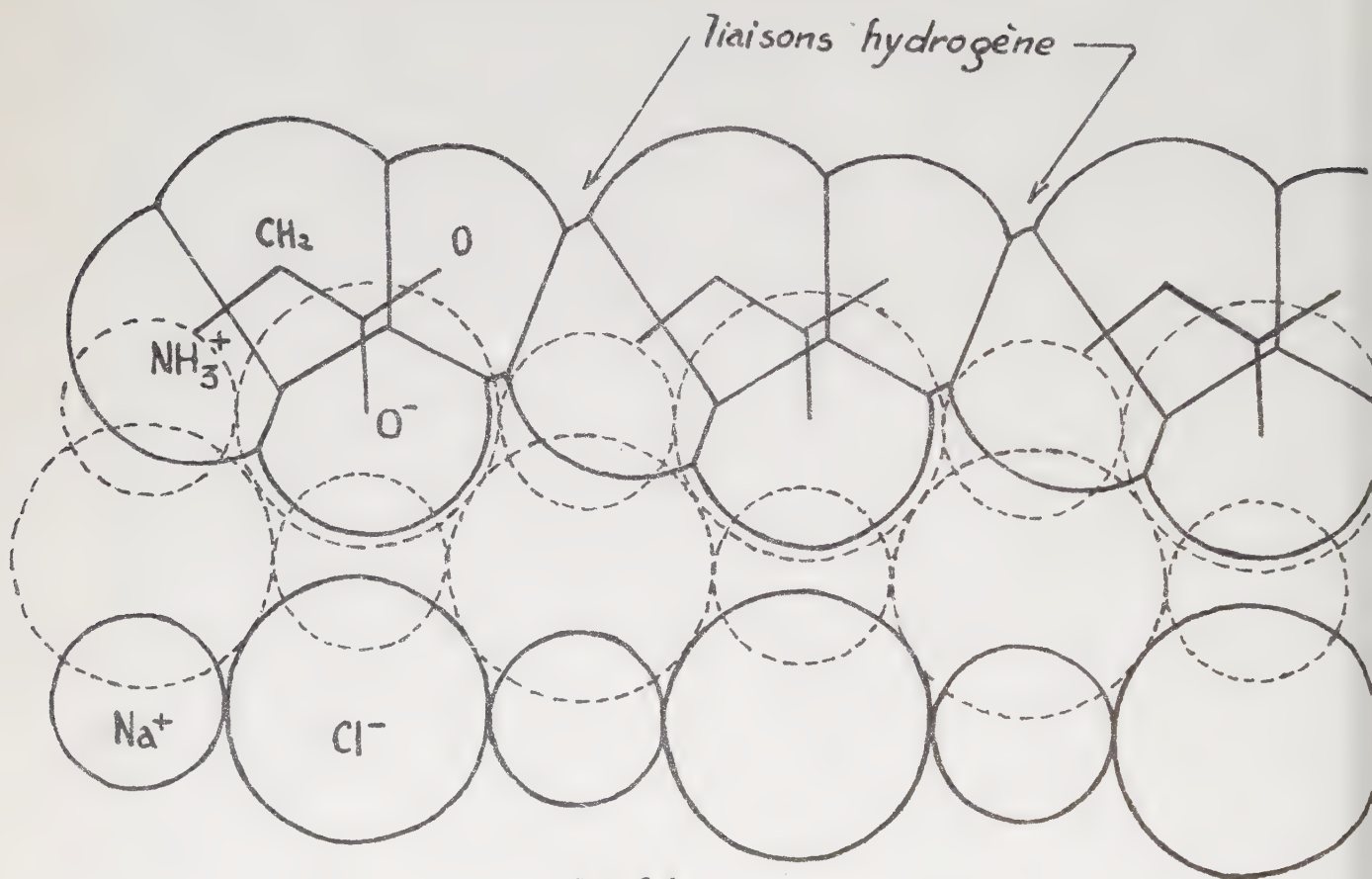


fig. 21

Pont hydrogène + Liaison ionique dans la chaîne de glycocolle

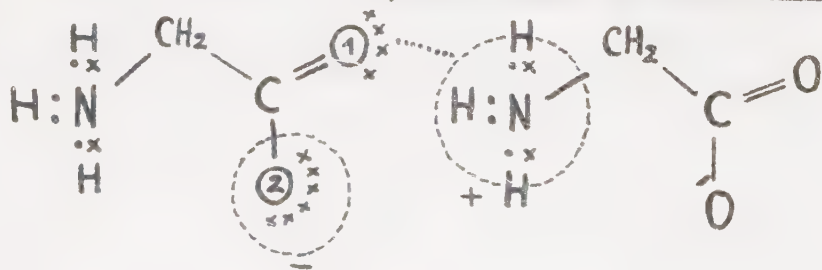


fig. 22

Il existerait même des sels anormaux d'après Pfeiffer :



Il serait intéressant d'étudier les combinaisons moléculaires cristallisées du glycofolle et de NaCl, (si elles existent véritablement) et d'en préciser la structure ce qui permettrait de voir si celle-ci concorde avec l'hypothèse que nous formulons relative à la couche d'adsorption.





Marchodrome de NaCl en présence de HgCl_2

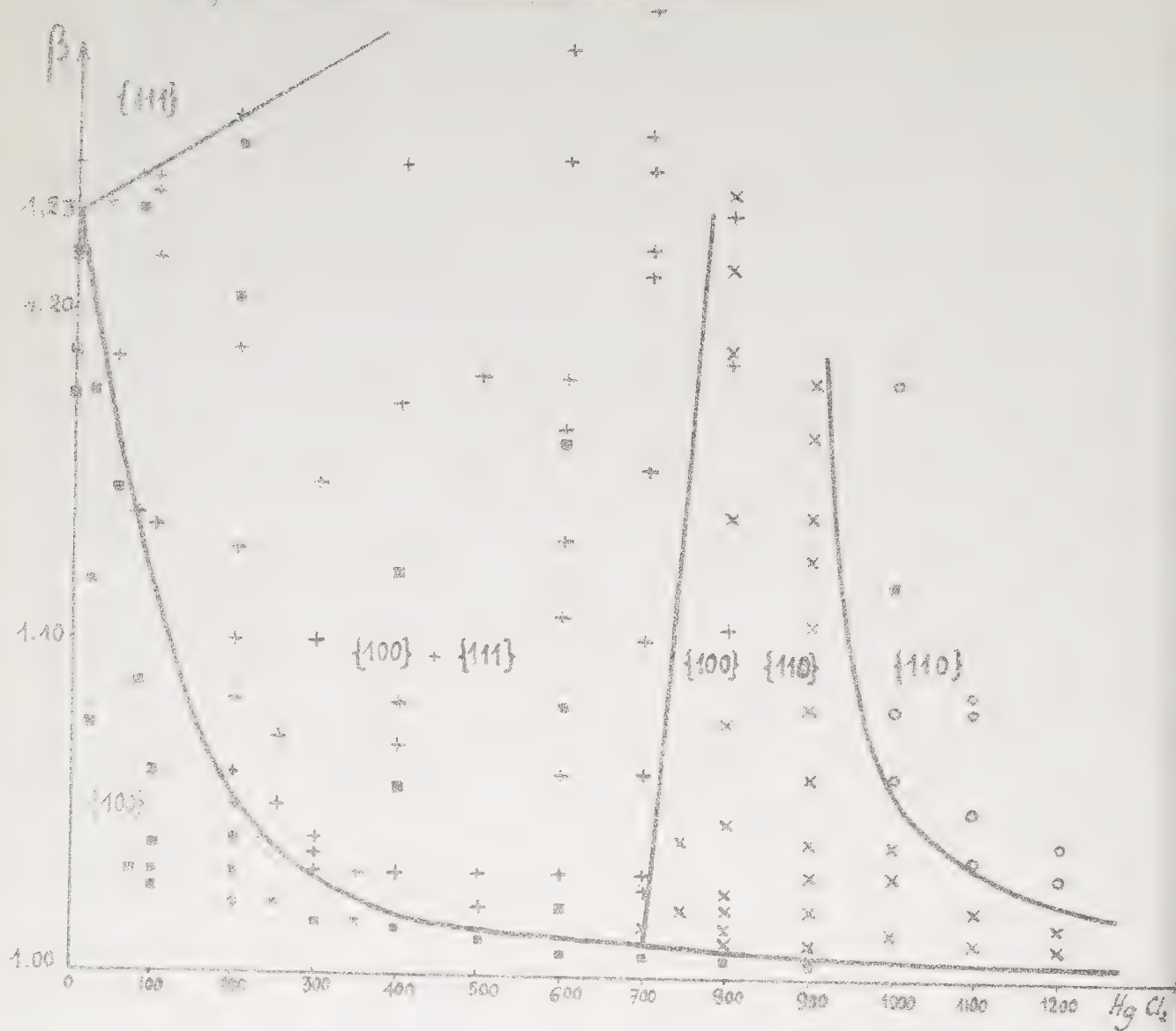


fig 23



fig 24

IV. - CAS DU CHLORURE MERCURIQUE

IV. 1. RESULTATS EXPERIMENTAUX -

Pour les β faibles, nous avons observé les premiers cristaux formés dans de petites capsules (voir fig. 2). Pour les β élevés nous avons utilisé le réfractomètre d' Abbe-Pulfrich, méthode décrite en II.2 . Les résultats obtenus à l'aide de ces deux méthodes sont résumés par le morphodrome de la fig. 23. Nous avons porté environ deux cents points expérimentaux, ce qui permet de bien délimiter les domaines.

Lorsque le dépassement β demeure constant, nous observons avec une concentration en HgCl_2 croissante :

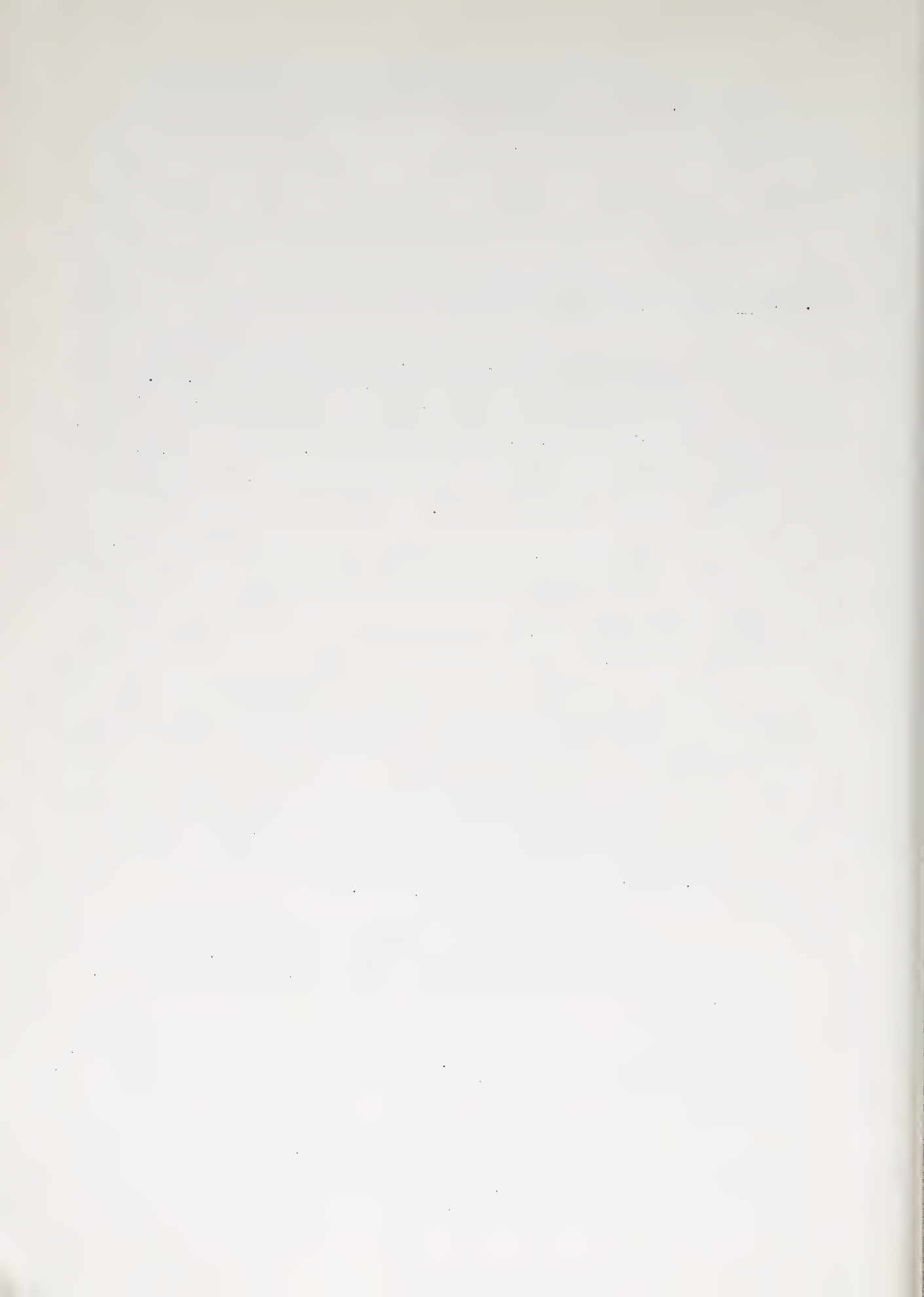
- a) Pour $\beta < 1,01$: d'abord la forme $\{100\}$, puis la combinaison $\{100\} + \{110\}$
- b) Pour $1,01 < \beta < 1,23$, une section du morphodrome à β constant montre d'abord le cube, puis la forme combinée $\{100\} + \{111\}$ (fig. 24₁). D'une façon générale les facettes $\{111\}$ ne sont pas très développées.

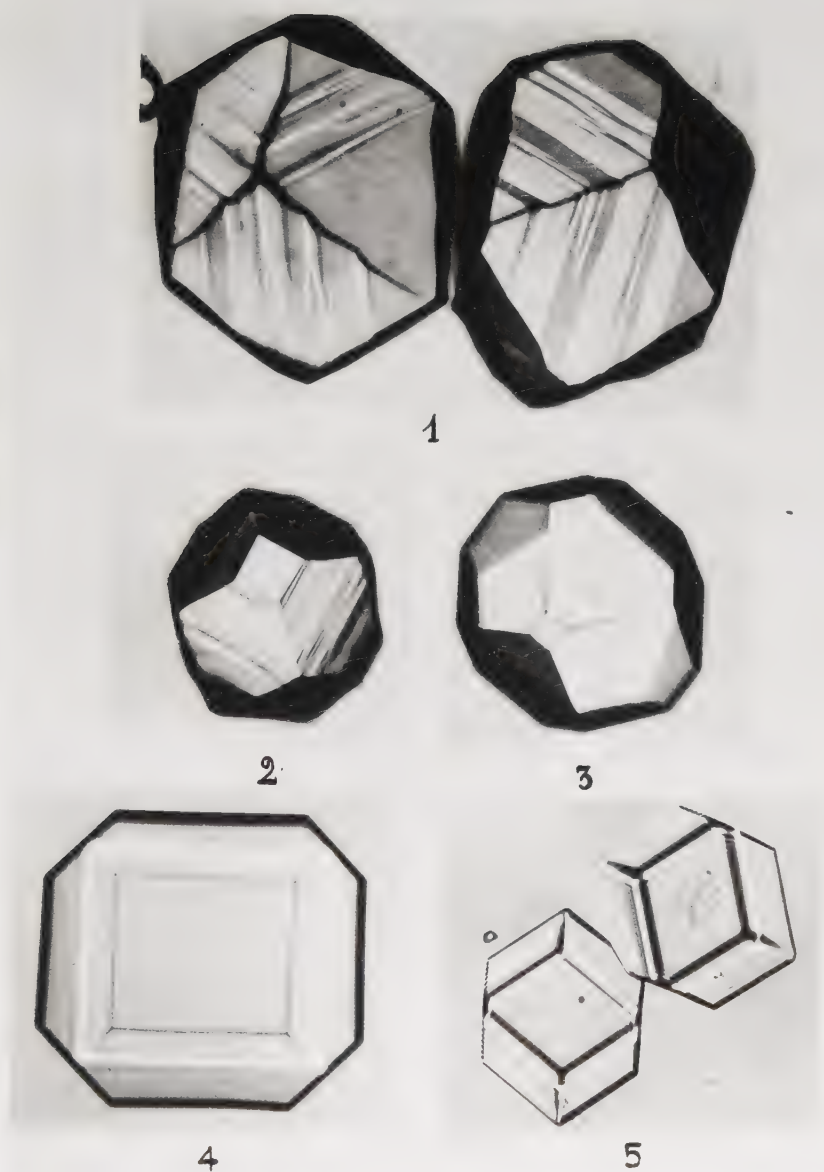
Nous avons quelquefois observé la forme de transition : cube tronqué sur les arêtes et sommets $\{100\} + \{110\} + \{111\}$ (fig. 24₂). Nous arrivons ensuite à une région où la forme de croissance est $\{100\} + \{110\}$ (fig. 24₃).

Pour des concentrations plus importantes en HgCl_2 , nous avons observé des dodécaèdres seuls (fig. 24₄) dont les faces sont bien lisses, ce que montre la photo de la figure 25.

- c) Pour $\beta > 1,23$ nous avons noté pour de faibles concentrations en HgCl_2 la forme $\{111\}$. Pour des concentrations en HgCl_2 plus grandes, l'observation est très difficile, sinon impossible.

Avec KCl nous avons fait divers essais, mais nous n'avons pas observé de dodécaèdres, même aux fortes concentrations en HgCl_2 . D'ailleurs, pour ces dernières teneurs en HgCl_2 , il se forme des chloromercurates qui, moins solubles





g. 25

Impureté :

Glycocolle

HgCl₂

Forme observée sur NaCl :

1. →	forme	{110}	faces (110) <u>striées</u>
2. →	"	{100} + {110}	suivant [100]
3. →	"	{100} + {110}	
4. →	"	{100} + {110}	faces (110) <u>lisses</u>
5. →	"	{110}	



Morphodromes de NaCl en présence de HgCl_2 et HCl

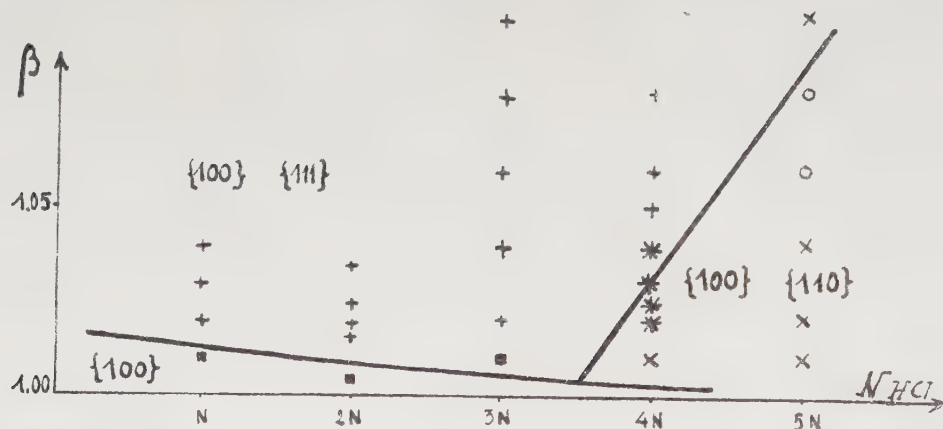


fig 26

Solution à 400 g/l de HgCl_2

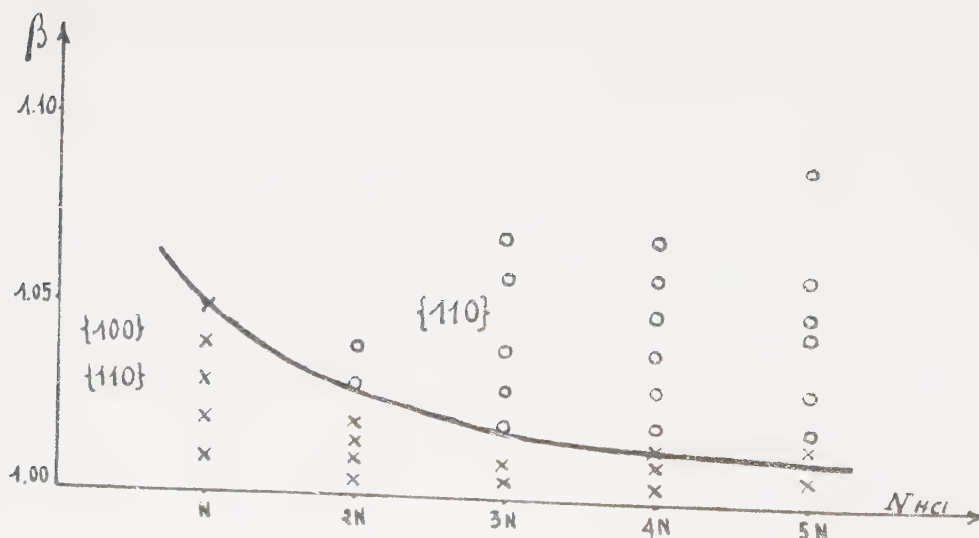


fig 27

Solution à 900 g/l de HgCl_2

Morphodrome tridimensionnel
 $(\beta, \text{HgCl}_2, \text{HCl})$

fig. 28

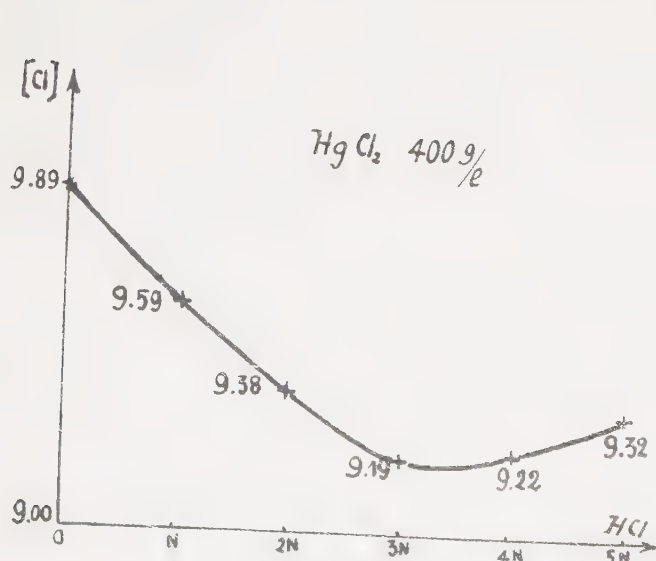
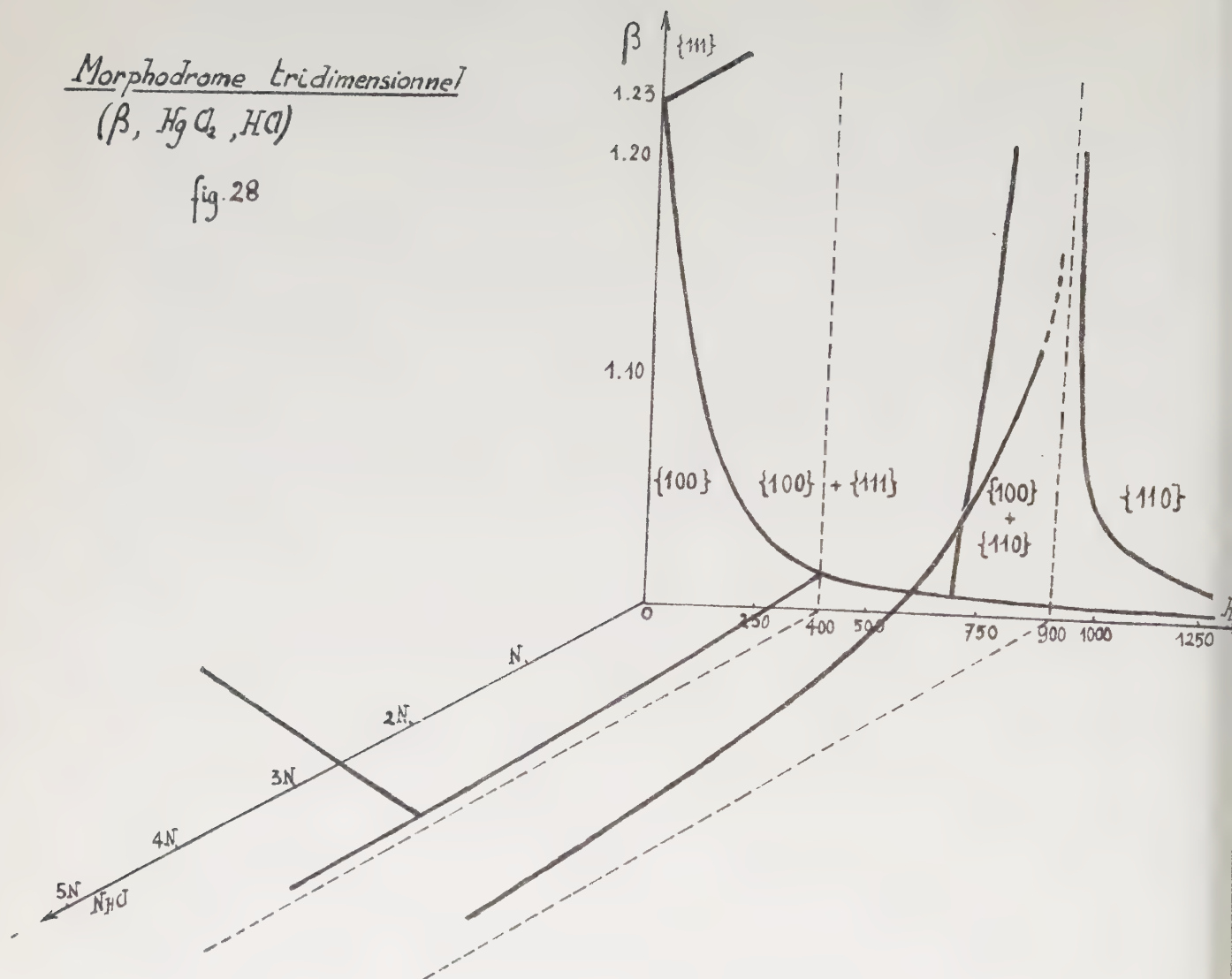
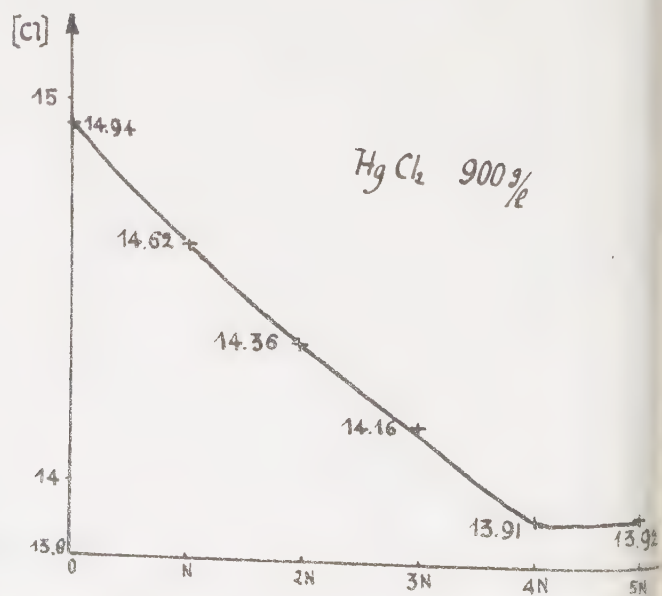


fig 29



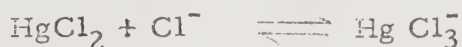
Concentration en Cl total.

que ceux de sodium envahissent la solution sous forme de longs cheveux ou d'une masse rayonnante et l'observation est impossible.

IV.2 - INFLUENCE DES IONS Cl^-

IV.2.1. Expérimentation

Le problème qui se pose est d'essayer de déterminer quelle est l'espèce moléculaire ou ionique responsable du changement de faciès. En solution aqueuse HgCl_2 se présente sous forme de molécules, les liaisons Hg-Cl sont covalentes. La solubilité de HgCl_2 varie énormément en présence d'un chlorure alcalin ou d'acide chlorhydrique. Ceci provient du fait qu'il se forme des ions complexes comme par exemple :



Nous pensions en faisant varier la concentration en Cl^- par introduction de HCl pouvoir préciser nettement dans quel sens l'équilibre était déplacé en examinant les formes cristallines qui apparaissaient pour des teneurs croissantes en HCl.

Nous avons fabriqué des solutions saturées en NaCl avec des solutions de HgCl_2 renfermant respectivement 400 et 900 g/l ces dernières étant obtenues avec des solutions HCl N, 2 N, 3 N, 4 N, 5 N. Il nous a fallu déterminer les solubilités à 20°C en NaCl de ces solutions mixtes renfermant HCl et HgCl_2 , ces solubilités sont indiquées dans le tableau suivant : (voir méthode II.3.2.)

Solutions à 900 g/l. HgCl_2 :

Normalité HCl	NaCl (solubilité à 20°C)
0	48,28 g pour 100 g. eau
1	40,87 g pour 100 g. de solution HCl
2	35,55 g "
3	26,50 g "
4	19,21 g "
5	13,40 g "

Solution à 400 g/l HgCl_2

<u>Normalité HCl</u>	<u>Solubilité NaCl à 20°C</u>
0	40,62 g pour 100 g eau
1	33,03 g pour 100 g de solution HCl
2	25,94 "
3	18,96 "
4	13,29 "
5	8,02 "

Les morphodromes sont représentés par les figures 26 et 27. On constate quand la concentration en HCl augmente l'apparition de la forme {110} pour les solutions à 400 g/l et le passage des cube-dodécaèdres au dodécaèdre seul pour les solutions à 900 g/l de HgCl_2 . Nous donnons à la figure 28 le morphodrome tridimensionnel (β , HgCl_2 , HCl) construit avec les trois sections 0 g/l HCl, 400 g/l HgCl_2 , 900 g/l HgCl_2 .

L'augmentation de la concentration en ions Cl^- due à HCl aurait comme conséquence l'apparition de la forme {110} ce qui semblerait vouloir dire que ce sont les ions complexes tels HgCl_4^{2-} qui seraient responsables du changement de faciès. Mais il faut prendre garde de tirer une conclusion trop hâtive, car la concentration totale en chlore et par suite la concentration initiale en Cl^- : $[\text{Cl}^-_{\text{HCl}} + \text{Cl}^-_{\text{NaCl}}]$ reste pratiquement constante dans ces diverses solutions par suite de la diminution de la solubilité de NaCl due à l'effet d'ion commun avec HCl. Les courbes donnant la concentration en chlore total accusent tout au plus un léger minimum (fig. 29)

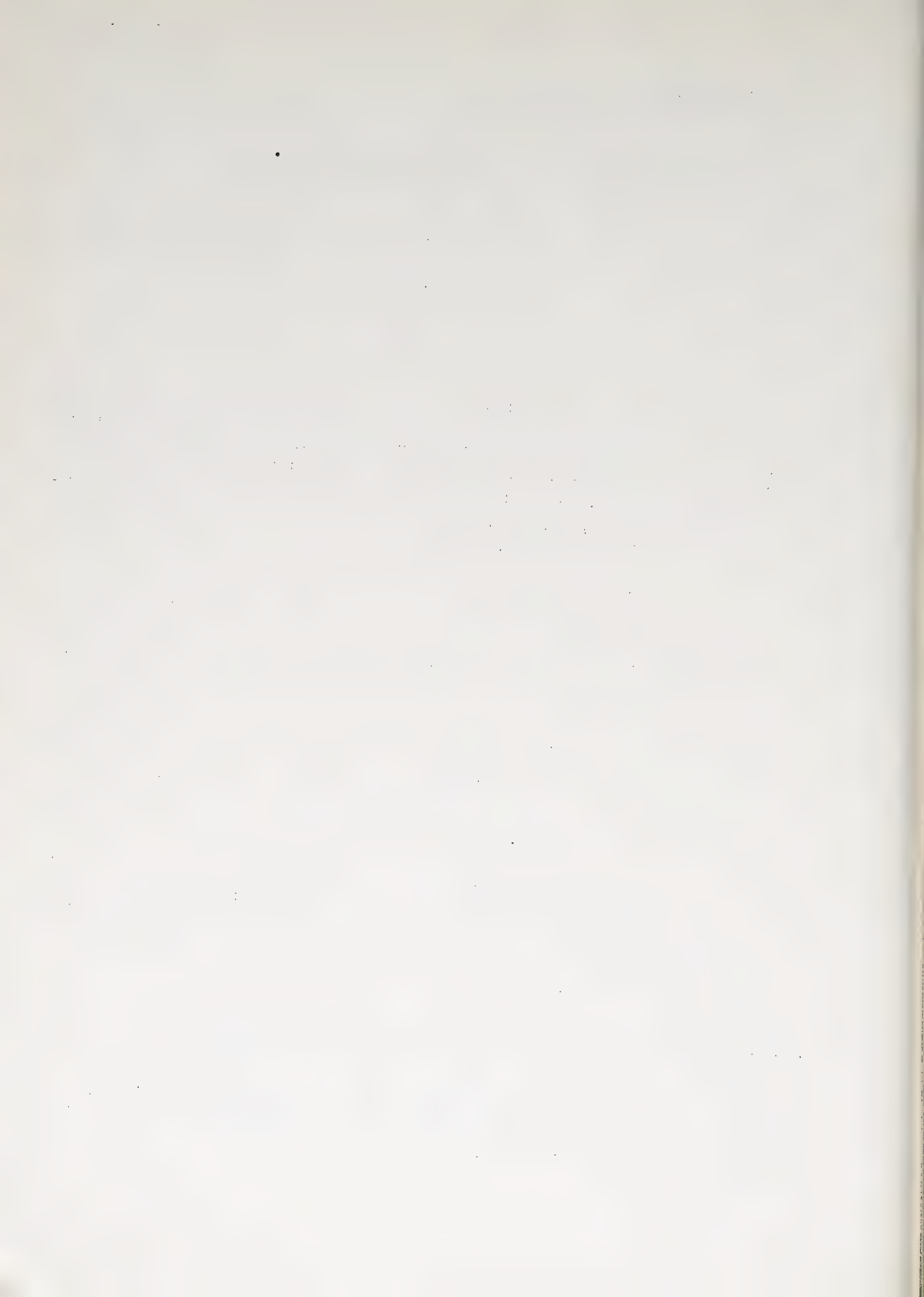
Pour la solution à 400 g/l de HgCl_2 : $9,19 < [\text{Cl}] < 9,89$

Pour la solution à 900 g/l de HgCl_2 : $13,91 < [\text{Cl}] < 14,94$

Soit une variation de l'ordre de 7 % ce qui est faible, la normalité de la solution d'acide chlorhydrique variant cependant entre 0 et 5.

IV.2.2. Etude de la composition des solutions précédentes

Nous avons cherché à faire un calcul approximatif pour avoir une idée de l'espèce chimique prédominante. Les espèces chimiques en présence sont : HgCl_2 , HgCl_4^{2-} , HgCl_3^- , Cl^- , H^+ , Na^+ .



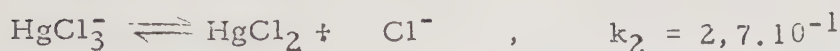
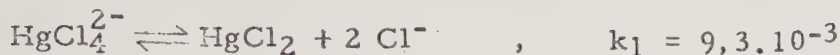
Nous exprimons la concentration en mercure (HgCl_2 400 g/l)

$$[\text{HgCl}_2] + [\text{HgCl}_4^{2-}] + [\text{HgCl}_3^-] = 1,4732$$

puis la concentration en chlore

$$2 [\text{HgCl}_2] + [\text{Cl}^-] + 4 [\text{HgCl}_4^{2-}] + 3 [\text{HgCl}_3^-] = 9,3134$$

Les équilibres de dissociation dans l'eau des deux ions complexes sont :



Les constantes k_1 et k_2 sont celles données par Damm et Weiss (48) .

En exprimant les constantes de ces deux équilibres

$$\frac{[\text{HgCl}_2] \cdot [\text{Cl}^-]^2}{[\text{HgCl}_4^{2-}]} = 9,3 \cdot 10^{-3}$$

$$\frac{[\text{HgCl}_2] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{HgCl}_3^-]} = 2,7 \cdot 10^{-1}$$

Nous obtenons un système de quatre équations à quatre inconnues, pour simplifier nous écrivons :

$$[\text{HgCl}_2] = a , \quad [\text{Cl}^-] = b , \quad [\text{HgCl}_4^{2-}] = x , \quad [\text{HgCl}_3^-] = y$$

La résolution du système :

$$\frac{ab^2}{x} = 9,3 \cdot 10^{-3}$$

$$\frac{ab}{y} = 2,7 \cdot 10^{-1}$$

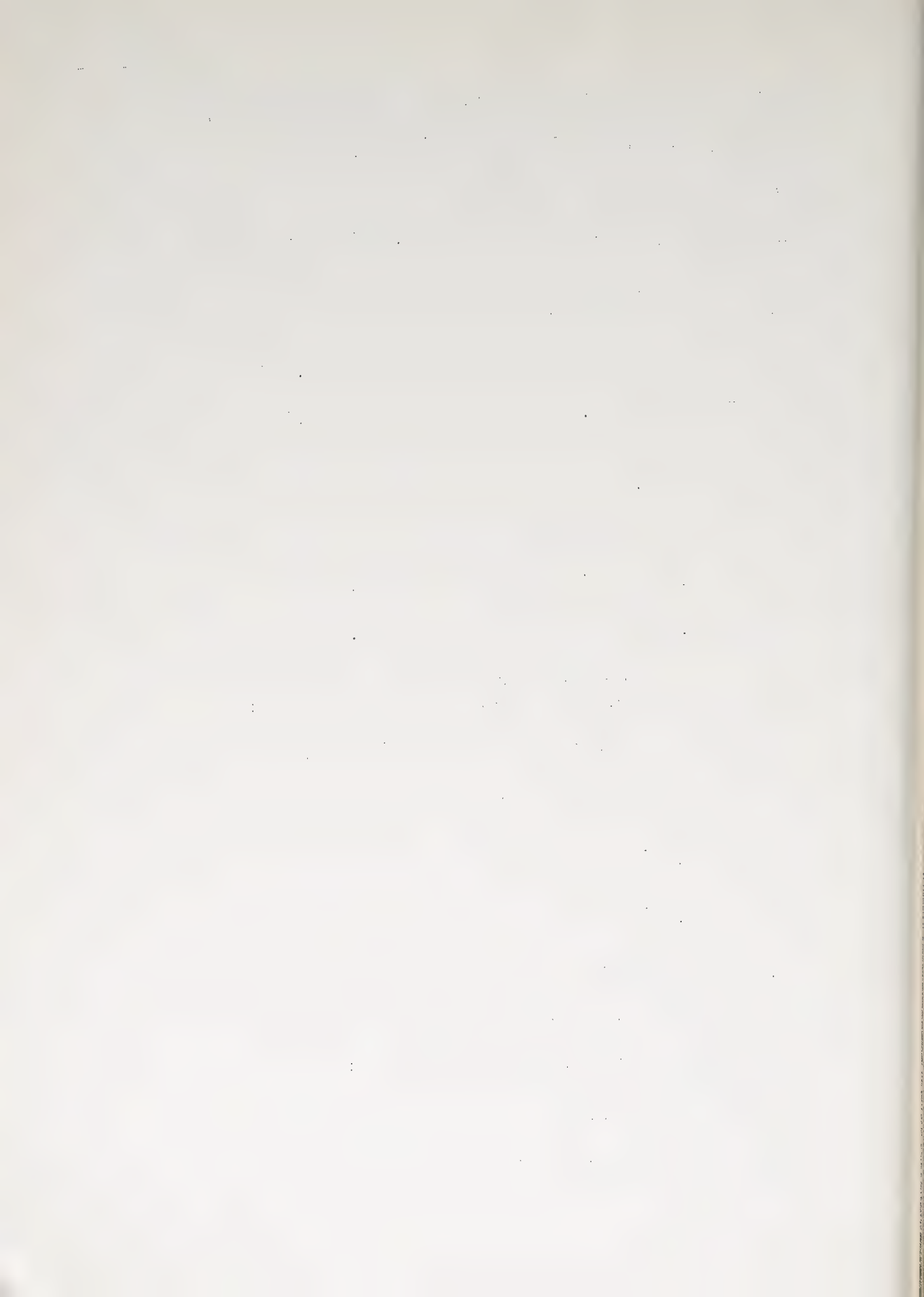
$$a + x + y = 1,4732$$

$$2a + b + 4x + 3y = 9,3134$$

nous conduit à l'équation du 3ème degré :

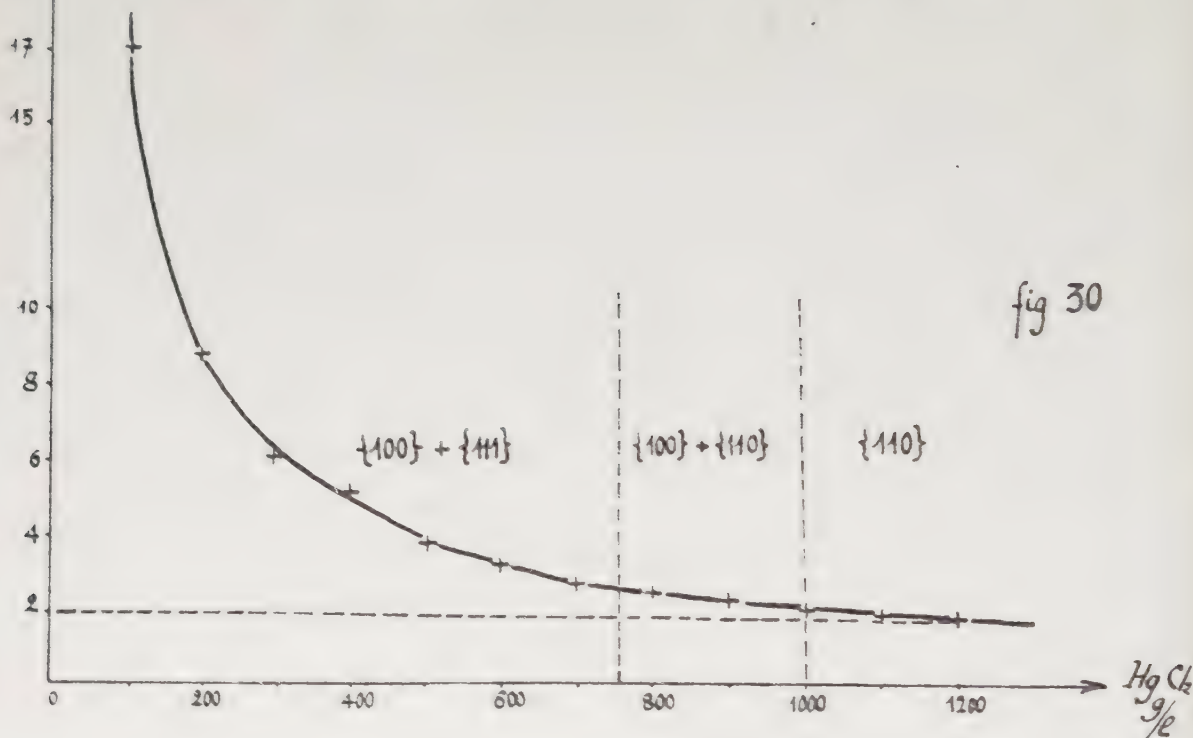
$$z^3 - 3,9925 z - 3,1282 = 0$$

qui a une seule solution : soit $z = 2,3119$



$\frac{[NaCl]}{[HgCl_2]}$

Variation du rapport des molarités $\frac{[NaCl]}{[HgCl_2]}$
correspondant au morphodrome de la fig. 23



$HgCl_2 \text{ g/e}$	$\frac{[NaCl]}{[HgCl_2]}$	$HgCl_2 \text{ g/e}$	$\frac{[NaCl]}{[HgCl_2]}$
100 g/e	17	700 g/e	2.97
200 g/e	8.8	800 g/e	2.68
300 g/e	6.1	900 g/e	2.46
400 g/e	5.03	1000 g/e	2.31
500 g/e	3.86	1100 g/e	2.17
600 g/e	3.35	1200 g/e	2.07

d' où $b = 3,4423$, $x = 1,445$, $y = 0,014$

Nous obtenons ainsi la répartition du mercure dans la solution : (fraction molaire de HgCl_2 transformé).

HgCl_4^{2-}	98,3 %
HgCl_3^-	1,0 %
HgCl_2	0,7 %

Nous avons d'abord fait ces calculs en nous servant de valeurs moins récentes des constantes d'équilibre $k_1 = 1,4 \cdot 10^{-2}$ et $k_2 = 1,4 \cdot 10^{-1}$ (35) et nous avons trouvé des valeurs peu différentes : HgCl_4^{2-} 97,2 % , HgCl_3^- 2,7 % , HgCl_2 0,1 %.

Une différence assez importante sur les constantes d'équilibre :

$$\left[\begin{array}{ccc} 9,3 \cdot 10^{-3} & \longrightarrow & 14 \cdot 10^{-3} \\ 0,27 & \longrightarrow & 0,14 \end{array} \right] \text{ n'entraîne, somme toute,}$$

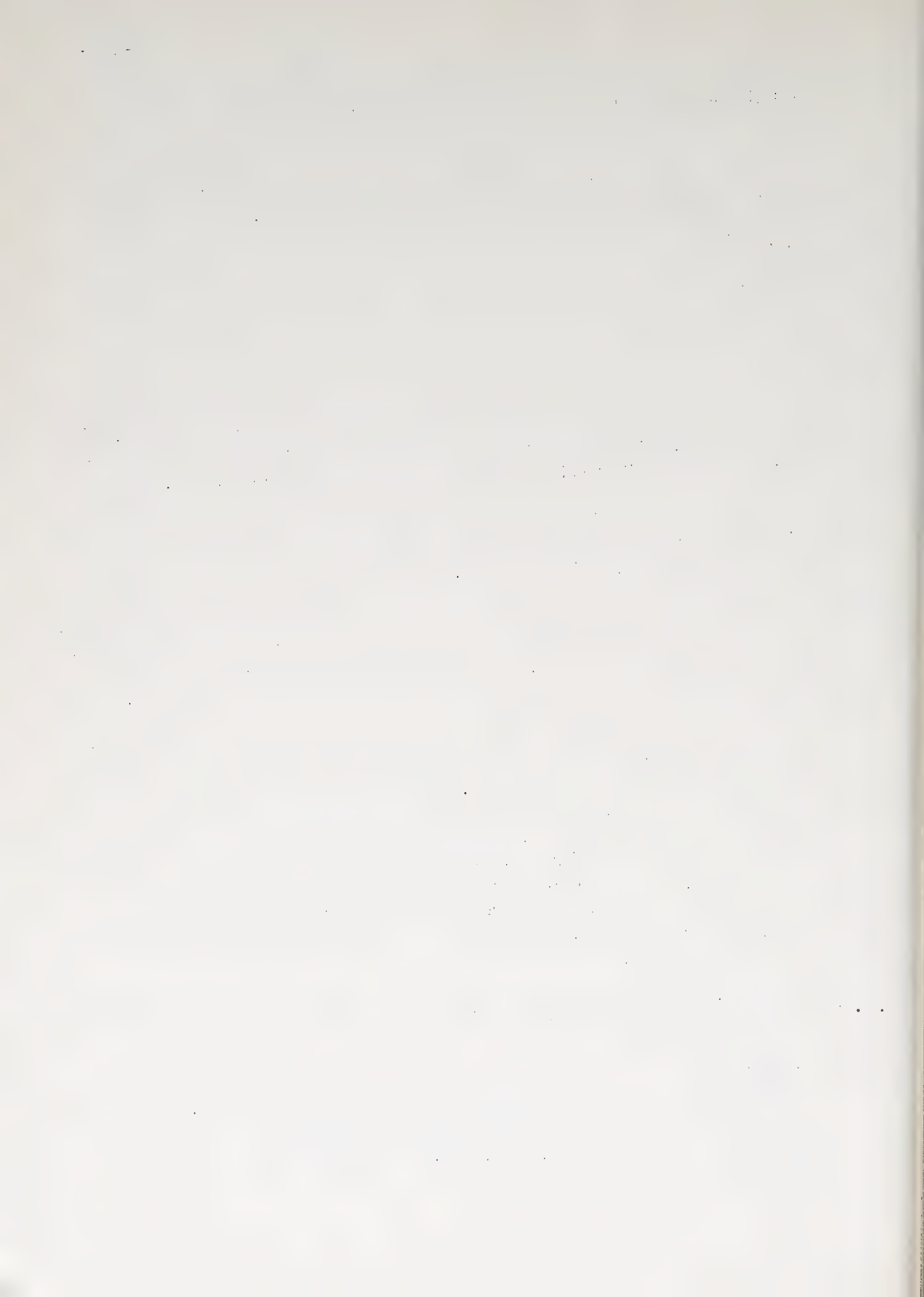
que peu de différence sur le résultat final, cela tient certainement à la forme de l'équation. Une variation des extrêma de la courbe entraîne une variation beaucoup plus faible de l'unique racine.

Le calcul précédent ne faisant pas intervenir les activités est approximatif, cependant il ne faut pas oublier qu'ici les solutions sont très concentrées. Par exemple une solution contenant 900 g/l $\sim 3,3$ moles/l de HgCl_2 renferme à saturation à 20° , 8,3 moles/l de NaCl. D'une façon générale les coefficients d'activité qui diminuent d'abord, augmentent ensuite aux très fortes concentrations. Nous pouvons donc considérer que les résultats indiqués représentent avec une bonne approximation la composition des solutions précédentes, celles-ci renferment donc presque uniquement des ions HgCl_4^{2-} .

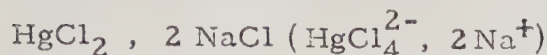
3. - ESSAI D'INTERPRETATION PAR LA CONSIDERATION DU RAPPORT

$$\frac{[\text{NaCl}]}{[\text{HgCl}_2]}$$

Si l'on considère le morphodrome de la fig. 23, déterminons le rapport des molarités initiales $\frac{[\text{NaCl}]}{[\text{HgCl}_2]}$ en fonction de la concentration en HgCl_2 (fig. 30).



On note l'apparition de la forme $\{110\}$ pour un rapport de l'ordre de 2,5 et c'est lorsque ce rapport tend vers 2 que l'on obtient des dodécaèdres seuls. Or lorsque le rapport $\frac{[\text{NaCl}]}{[\text{HgCl}_2]} = 2$ ceci correspond au chloromercurate :



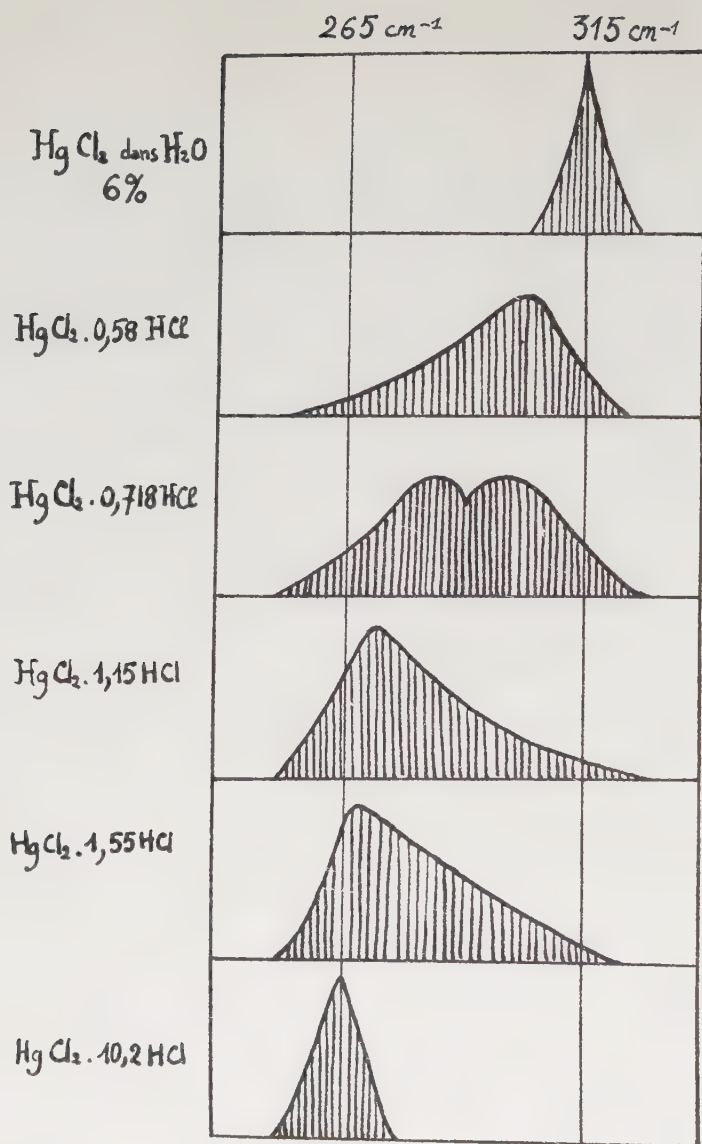
Il semble donc bien que l'apparition du dodécaèdre corresponde à la formation progressive dans la solution d'ions HgCl_4^{2-} et à la présence de ceux-ci en quantité suffisante.

4 - ETUDE DE LA CONSTITUTION DES SOLUTIONS CONCENTREES DE HgCl_2 EN PRESENCE D'UN CHLORURE ALCALIN OU D'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

De nombreuses études des solutions aqueuses de HgCl_2 et d'un chlorure alcalin ont été faites : mesures de solubilité, densité, variation de volume accompagnant le mélange, viscosité, tension superficielle, vitesse des ultra-sons, abaissement du point de congélation, élévation du point d'ébullition, nombre de transport des ions, pH, f.e.m, conductivité électrique, spectres d'absorption, spectres Raman, indice de réfraction, coefficient de partage (35).

Il résulte que, dans ces solutions mixtes existent au moins deux types d'ions complexes HgCl_3^- et HgCl_4^{2-} . Le plus stable HgCl_4^{2-} doit se former à toute concentration, mais principalement si le chlorure alcalin est en excès.

Nous avons, en vue d'une étude possible porté surtout notre attention sur les spectres Raman de ces solutions. Bernstein et Martin (17) ont observé qu'une solution aqueuse de HgCl_2 donne une raie caractéristique à $315 - 320 \text{ cm}^{-1}$, cette raie disparaît progressivement si l'on ajoute HCl à la solution et l'on observe une nouvelle raie caractéristique située à 267 cm^{-1} pour une concentration suffisante en HCl (fig. 32). Cette raie caractéristique est indiquée également par M. Defives (19) (fig. 33) H. Braune et G. Engelbrecht (16) ont constaté en ajoutant KCl à une solution de HgCl_2 , la disparition progressive de la raie de HgCl_2 (320 cm^{-1}) qui est remplacée par une nouvelle (267 cm^{-1}). Ils ont expérimenté sur les solutions suivantes :

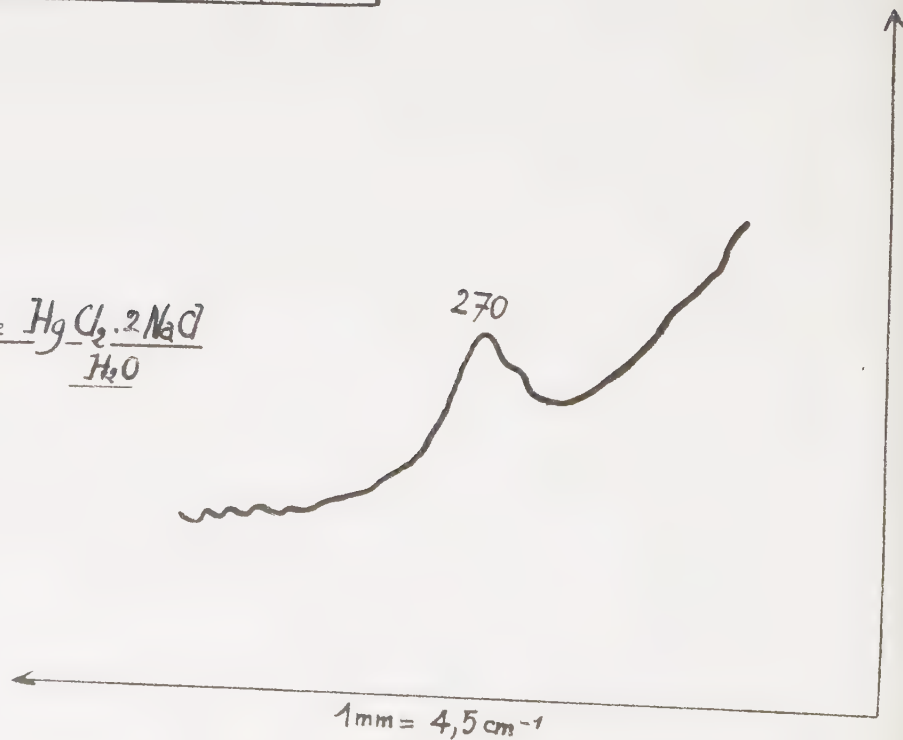


Déplacement des raies Raman
dans une solution de HgCl_2 où
L'on ajoute progressivement H
 d'après H. J. Bernstein
 et W. H. Martin (17)

fig 32

fig 33. Spectre Raman de $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NaCl}$
 d'après M. Defives (19) H_2O

Spectrographie à 2 prismes
 Excitatrice $4358\text{ \AA}$



				Raies Raman	
				267 cm ⁻¹	320 cm ⁻¹
a)	0,43	mole KCl + 1 mole HgCl ₂		faible	forte
b)	0,86	" + 1 "			
c)	1,29	" + 1 "		forte	faible
d)	2,36	" + 1 "		forte	n'existe plus
e)	3,6	" + 1 "		existe toujours	n'existe plus

Il est intéressant de constater que l'effet maximum dû à l'adjonction de HCl ou du chlorure alcalin se produit lorsqu'il y a deux moles d'halogénure pour une mole de HgCl₂, ce qui correspond à l'observation que nous avons faite précédemment (IV.3) Raman et Krishnan (36) ont étudié le spectre Raman d'une solution de composition K₂HgCl₄ et Krishnamurti (37) celui de (NH₄)₂ HgCl₄, ce qui montre que la nouvelle raie est indépendante du cation.

Le remplacement de la raie de HgCl₂ (320 cm⁻¹) par une nouvelle raie (267 cm⁻¹) a conduit Bernstein et Martin (17) à admettre l'existence d'une espèce chimique nouvelle l'ion HgCl₄²⁻ :



Les auteurs précédents rapprochent même les ions HgCl₄²⁻ des ions CH₃ NH₃⁺, NH₃ OH⁺, C₅H₆ N⁺. Cet ion HgCl₄²⁻ serait un peu particulier, l'adjonction de 2 Cl⁻ à la molécule HgCl₂ pour donner HgCl₄²⁻ ne ferait que modifier le spectre de HgCl₂, puisque la raie est unique sans qu'il y ait création de raies Raman supplémentaires.

Il y a une certaine analogie entre les chloromercurates précédents et d'autres complexes halogénés dans lesquels le mercure est remplacé par le cadmium, qui ont été étudiés par Rolfe, Sheppard et Woodward (38). Ces auteurs considèrent que les ions en solution sont tétraédriques, ils seraient du type MX₄²⁻. Woodward et Owen (39) étudient le spectre Raman du cyanure mercurique Hg(CN)₂ et l'ion tétracyanomercurate [Hg (CN)₄]²⁻ (39) (40).

Nous avons trouvé des renseignements intéressants dans le travail de M. Defives (19) que M. le Professeur Delhaye a bien voulu nous communiquer. Il s'agit de l'étude en solution aqueuse d'halogénomercures d'un métal alcalin :

$\text{Hg X}_4 \text{ Me}_2$, (Me : métal alcalin , X : halogène).

Ces composés ont été étudiés par Melle Delwaulle (41) (42) (43), Woodward en a étudiés certains (38) (X = Br , X = I) et (39) (X = CN). Mathieu - Poulet (44) étudient les spectres de $\text{Hg}(\text{CN})_4 \text{ K}_2$ à l'état solide et les spectres de $\text{K}_2 \text{ Hg}_2 (\text{CN})_6$ en solution aqueuse. Ces auteurs considèrent que l'on a en solution des anions qui auraient une structure tétraédrique.

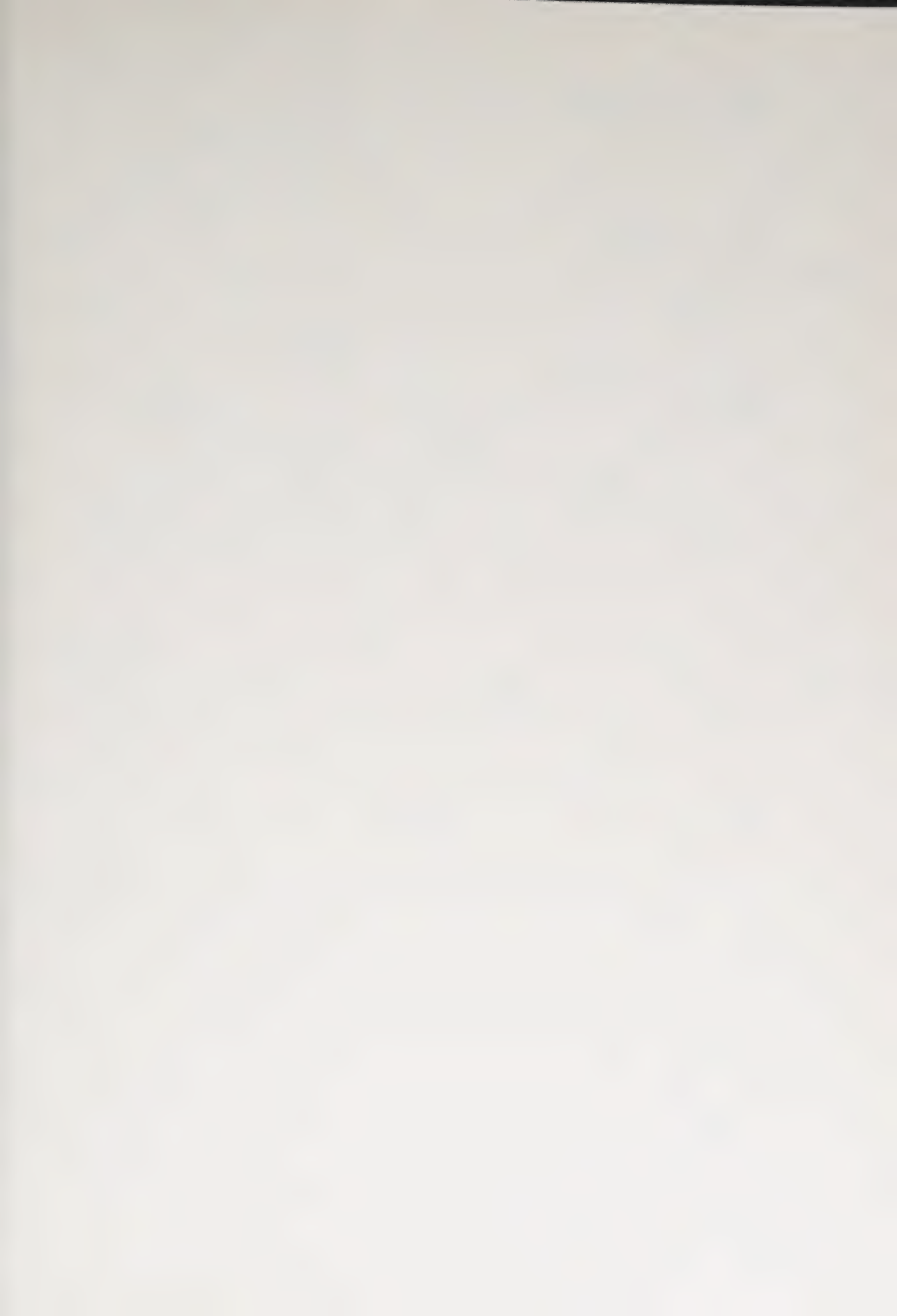
Si on considère les spectres de diffusion Raman de ces complexes, on peut prévoir quatre vibrations fondamentales de ces ions, on devrait donc obtenir quatre raies Raman. Les spectres de HgI_4^{2-} et HgBr_4^{2-} sont constitués par deux bandes assez larges chacune doit correspondre certainement à deux raies. Dans le cas du chlore on observe une seule raie, toutefois des raies d'intensité très faibles ont été observées qu'il est peut être possible d'attribuer à des associations ion-solvant.

Voici le tableau des fréquences qui ont été observées(19):

Nom de l'halogène	Fréquence de la raie Hg X_2	Fréquence de la raie faible $\text{HgX}_4 \text{ Me}_2$	Fréquence de la raie forte $\text{HgX}_4 \text{ Me}_2$
Cl	320 cm^{-1}	non observée	270 cm^{-1}
Br	205 cm^{-1}	44 cm^{-1}	168 cm^{-1}
I	150 cm^{-1}	39 cm^{-1}	119 cm^{-1}

IV.5 - STRUCTURE CRISTALLINE DES CHLOROMERCURATES

Les tétraèdres Hg I_4 existent dans la structure des iodo-mercurates solides (45), mais dans les divers chloromercures à l'état solide on n'observe pas de tétraèdres HgCl_4^{2-} . Dans le chloromercure de potassium $\text{K}_2 \text{ HgCl}_4$, H_2O dont la structure a été déterminée par Mac Gillavry , de Wilde , Dijvoet (22) on trouve des chaînes d'octaèdres HgCl_4^{2-} (fig. 34 , fig. 35 et 36). Il en est de même dans la structure de l'acide chloromercurique $\text{H}_2 \text{ HgCl}_4$, $3\text{H}_2\text{O}$ qui existe à l'état cristallisé, cette dernière structure a été déterminée par Damm et Weiss (25). Cet acide cristallisé sous forme



Projection suivant c de la structure

de $K_2 Hg Cl_4 \cdot H_2 O$



fig 34

d'après Mac Gellavry (22)



Arrangement des atomes de Hg et de Cl
Octaédres $[Hg Cl_4]^{2-}$

Groupe d'espace : Pb_{am}

4 moles par maille

$a = 9.27 \text{ \AA}$

$b = 11.65 \text{ \AA}$

$c = 8.39 \text{ \AA}$

○ Cl

• Hg

● H₂O

x H₂O

Hg-Cl₃ = 2.4

Hg-Cl₄ = 2.8

Hg-Cl₂ = 3.1



Projection suivant a de la structure de $K_2HgCl_4 \cdot H_2O$

fig. 35

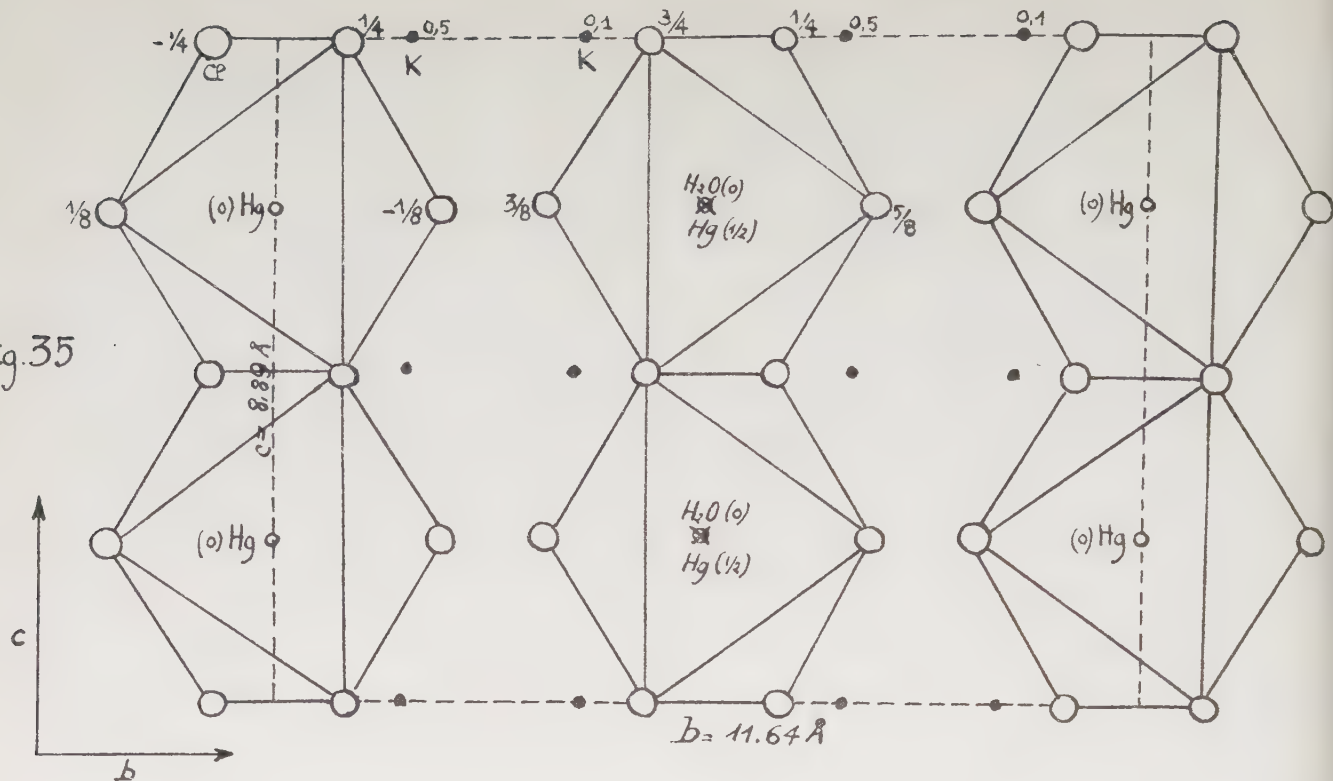
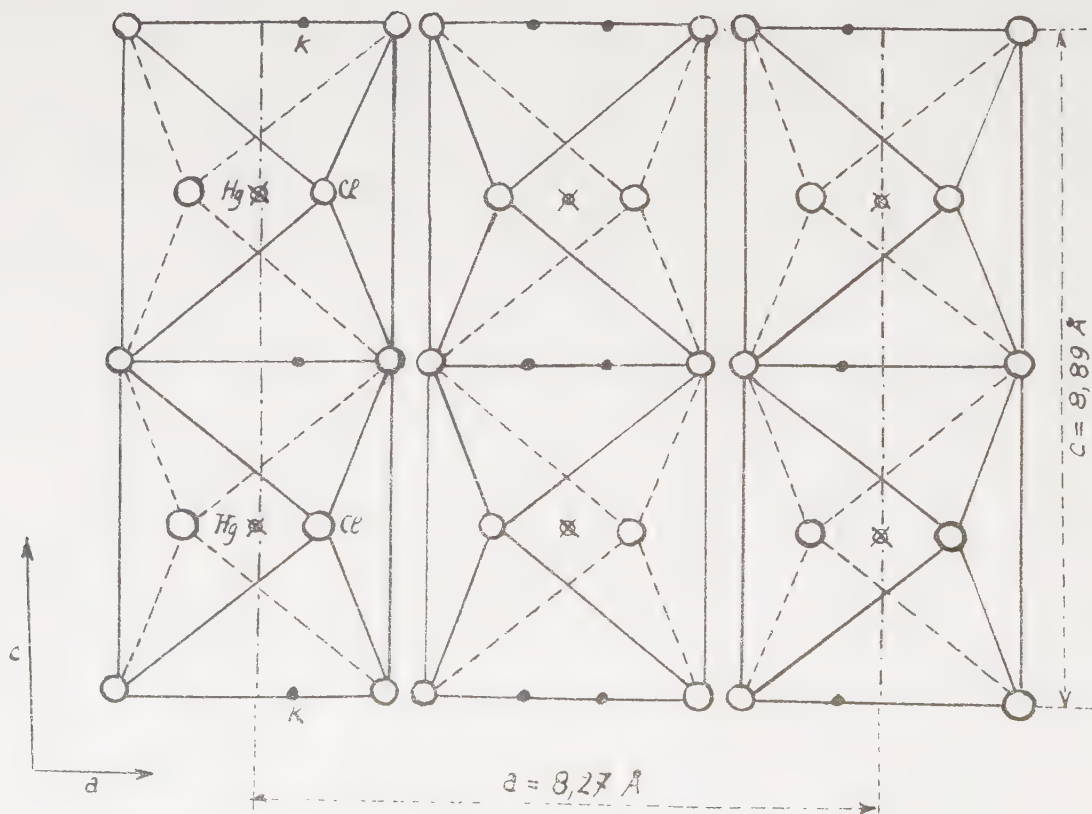


fig 36



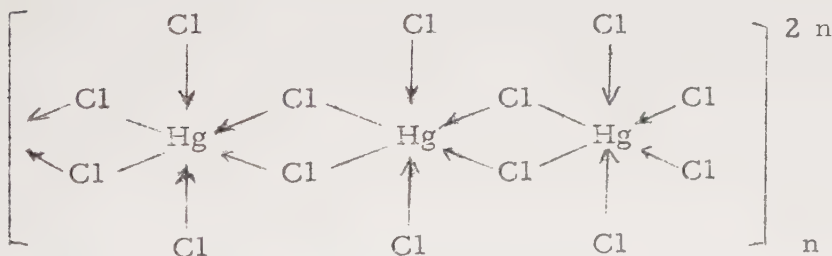
Projection suivant b de la structure de $K_2HgCl_4 \cdot H_2O$

d'aiguilles monocliniques. la maille élémentaire a pour dimensions : $a = 24,7 \text{ \AA}$, $b = 4,16 \text{ \AA}$, $c = 51,2 \text{ \AA}$, $\beta = 101^\circ$. Ces dimensions sont des multiples de celles a_0 , b_0 , c_0 de $\text{K}_2 \text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: $a = 3a_0$, $b = 0,5c_0$, $c = 4,5b_0$. Il existe une surstructure (25) que fait apparaître l'analogie des formules :

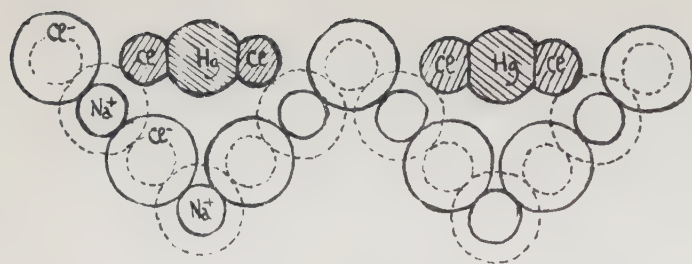


Dans l'acide chloromercurique, comme dans le chloro-mercurate de potassium existent des chaînes d'octaèdres $[\text{HgCl}_4^{2-}]_n$

M. Defives (19) pense que ces macro-ions pourraient exister en solution et seraient responsables du spectre Raman des chloro-mercurates en s'appuyant sur Emeléus-Anderson (18) . Or ces auteurs confirment l'existence de hauts polymères minéraux du Hg ou celui-ci aurait l'indice de coordination 6, ces chaînes étant formées par des ponts halogènes :



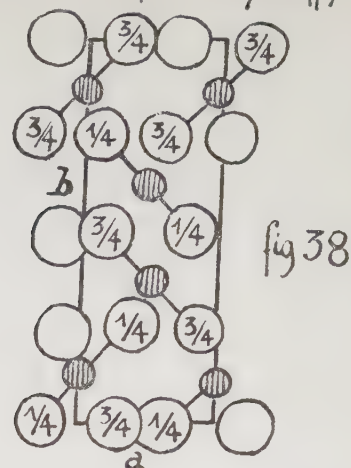
D'après (19) si ces macro-ions existaient en solution, il serait possible d'expliquer le spectre Raman des halogéno-mercurates HgX_4^{2-} et l'existence de deux raies, l'une intense et l'autre faible (cette dernière est pratiquement inexistante dans le cas de HgCl_4^{2-}). La fréquence de la raie forte serait due uniquement aux liaisons $\text{Hg} \leftarrow \text{Cl}$, Cl étant l'halogène qui ne forme pas de pont. La raie faible correspondrait à l'ensemble des vibrations couplées de toute la chaîne, c'est peut-être une vue de l'esprit car Emeléus - Anderson disent bien que les anions de cette sorte existent seulement dans les sels cristallins solides. Quand ils sont dissous dans l'eau ils donnent une forme d'anion complexe différent. Le cas de : $\text{K}_2 \text{HgCl}_4$ est différent de celui du chloroplatinate $\text{K}_2 \text{PtCl}_6$ pour lequel on trouve le même anion complexe PtCl_6^{2-} à la fois dans la solution et comme unité structurale dans les sels cristallisés.



Profil d'une face $(110)_3$ de NaCl et adsorption
des molécules HgCl_2

fig. 37

Projection de la structure de HgCl_2
suivant c (d'après Wyckoff)



HgCl_2 orthorhombique

Groupe d'espace $Pnma$

$$a = 4.325 \text{ \AA}$$

$$b = 12.735 \text{ \AA}$$

$$c = 5.963 \text{ \AA}$$

(notation Wyckoff)

$$\text{Hg} - \text{Cl} : 2.25 \text{ \AA}$$

$$\text{Na} - \text{Cl} : 2.82 \text{ \AA}$$

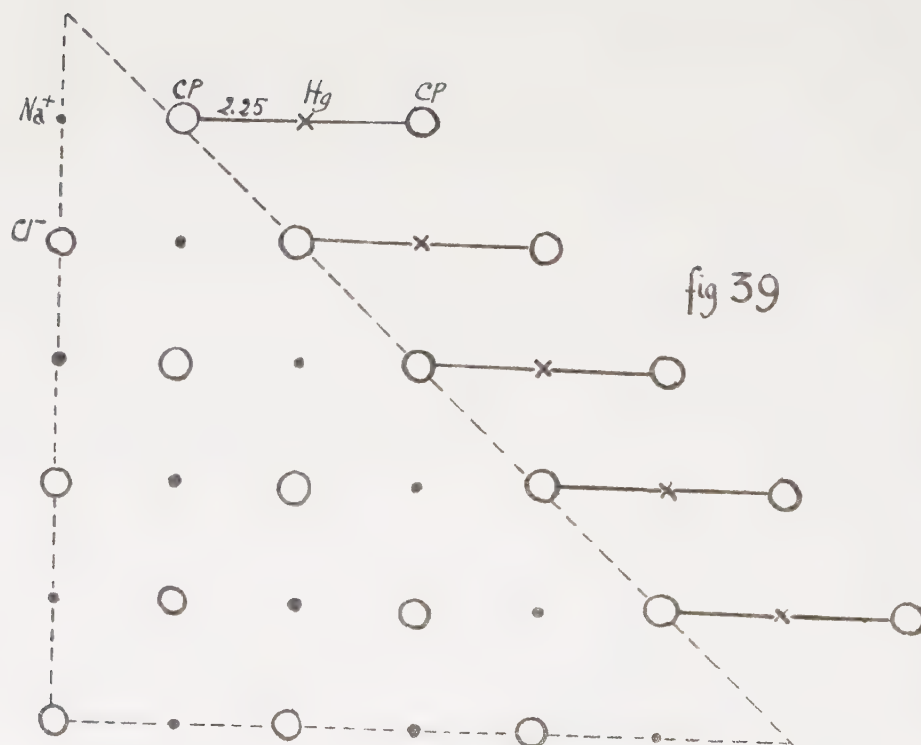


fig 39

Positions que devraient avoir les molécules de HgCl_2 dans l'interprétation
de Royer.

IV.6- INTERPRETATION DU CHANGEMENT DE FACIES

En considérant que l'espèce adsorbée est HgCl_2 et sans se préoccuper de l'épitaxie on pourrait placer les molécules comme l'indique la figure 37 mais nous avons vu que les solutions renferment presque uniquement des ions HgCl_4^{2-} . Nous rejetons donc ici l'interprétation donnée provisoirement par Bienfait, Boistelle et Kern (7)

Royer (2) a étudié l'action du chlorure mercurique sur NaCl et en a donné une interprétation. Dans NaCl les faces (110) ont un réseau défini par une maille rectangle de côtés 3,937 et 5,64 Å qui est sensiblement identique à la maille rectangle du plan (010) de HgCl_2 . ($a = 4,325 \text{ Å}$, $c = 5,963 \text{ Å}$, $b = 12,735 \text{ Å}$) (notation Wyckoff).

Tableau comparatif des mailles :

NaCl	HgCl_2	Discordance % $\Delta P / P \text{ HgCl}_2$
$\left[\begin{smallmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 2 & 2 & \end{smallmatrix} \right] = 3,987 \text{ Å}$	$[100] = 4,325 \text{ Å}$	+ 7,8
$\left[\begin{smallmatrix} 0 & 0 & 1 \end{smallmatrix} \right] = 5,64 \text{ Å}$	$[001] = 5,963 \text{ Å}$	+ 5,4

En admettant que l'épitaxie se produise il faudrait que les molécules HgCl_2 soient placées horizontalement ou verticalement pour respecter la structure de la face, car les molécules sont dans des plans parallèles et font sensiblement des angles de 45° avec la face (010) (fig. 38 et fig. 39).

L'idée qui a guidé Royer dans cette interprétation est la suivante : dans la solution mixte HgCl_2 -NaCl le chlorure mercurique se trouve à l'état moléculaire et ce sont ces molécules qui s'adsorbent sur la face (110) de NaCl tout en reproduisant par épitaxie la face (010) du chlorure mercurique.

Ce serait peut être vrai si le changement de faciès se produisait avec des solutions faiblement concentrées en HgCl_2 . Voici d'après Luther (47) (48) la composition d'une solution saturée à 25° de HgCl_2 :

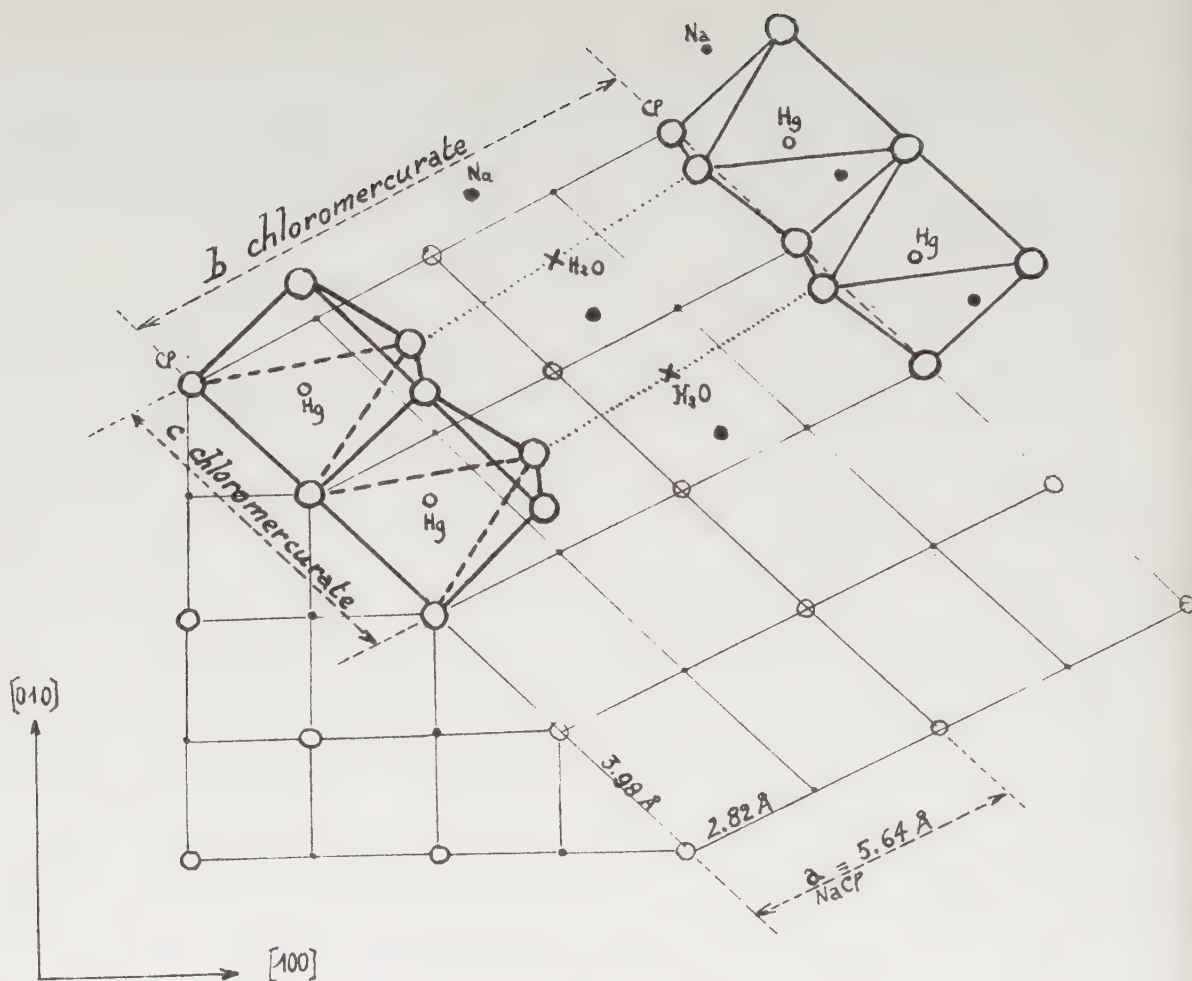
HgCl_2 (molécules)	0,26 mole/l
HgCl^+	$1,5 \cdot 10^{-4}$ mole/l
H^+	$3,8 \cdot 10^{-4}$ mole/l
Cl^-	$4,8 \cdot 10^{-4}$ mole/l
Hg^{++}	$1 \cdot 10^{-8}$ mole/l
HgCl_4^{2-}	$5,6 \cdot 10^{-6}$ mole/l

La présence de NaCl modifie profondément la composition précédente et ceci d'autant plus que la concentration en HgCl_2 est plus grande. Le calcul que nous avons fait et l'étude bibliographique précédente montrent que l'espèce chimique prédominante dans ces solutions mixtes HgCl_2 - NaCl est l'ion HgCl_4^{2-} qui d'après l'ensemble des auteurs aurait une structure tétraédrique. C'est donc certainement cet ion qui doit s'adsorber sur la face (110) de NaCl pour en ralentir la croissance. Nous rejetons donc aussi l'interprétation de Royer (2) et nous partirons de l'hypothèse que l'ion HgCl_4^{2-} s'adsorbe, mais de façon à réaliser un élément (face ou chaîne) de la structure du sel solide Na_2HgCl_4 car HgCl_4^{2-} est l'ion correspondant à ce sel (2 NaCl, HgCl_2).

L'étude expérimentale précédente a d'ailleurs montré que le changement de faciès se produisait de la façon la plus évidente lorsque le rapport des concentrations molaires $\frac{[\text{NaCl}]}{[\text{HgCl}_2]} \sim 2$ ce qui correspond à la constitution du chloromercurate précédent.

Ce chloromercurate de Na est très soluble et la combinaison Na HgCl_3 se forme beaucoup plus facilement, ce dernier sel étant décrit en 1828 par Bonsdorff (49). Lorsqu'on essaie de faire cristalliser Na_2HgCl_4 Bonsdorff dit que NaCl se sépare et qu'on obtient l'autre chloromercurate NaHgCl_3 . Par ailleurs les structures de K_2HgCl_4 , H_2O (22), de l'acide chloromercurique $(\text{H}_3\text{O})_2\text{HgCl}_4$, H_2O (25) sont connues (voir description page 53 et fig. 35, 36), il n'est pas insensé de penser que Na_2HgCl_4 , H_2O existe également sous forme isomorphe malgré les difficultés qui s'opposent à son isolement. Entre ces composés, en particulier K_2HgCl_4 , H_2O et NaCl il doit exister une analogie métrique entre les mailles.

La face (110) de NaCl est définie par une maille plane rectangle de côtés 3,987 Å et 5,64 Å. Pour K_2HgCl_4 , H_2O face (100) nous avons une maille multiple de la précédente :

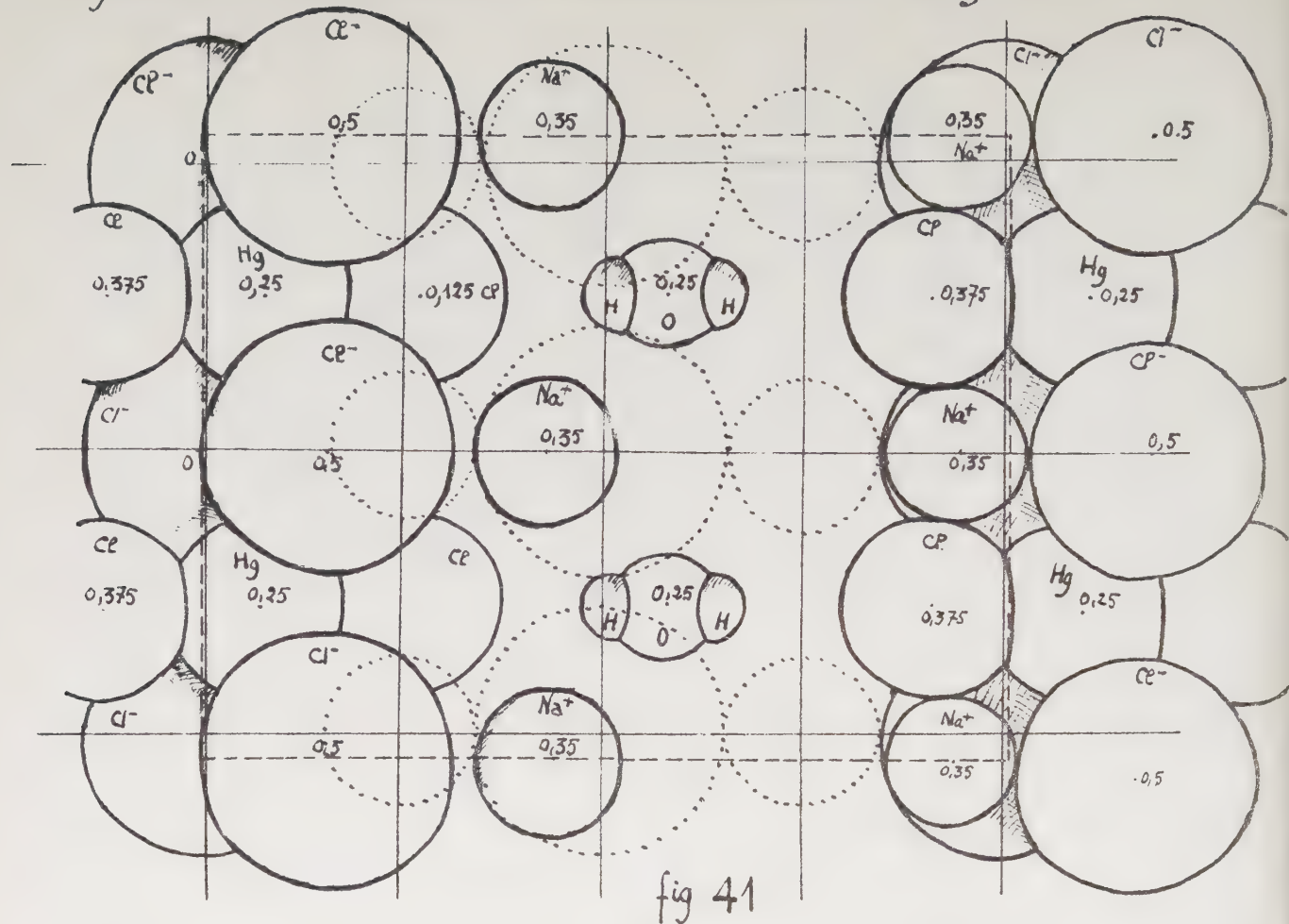


Représentation du composé bidimensionnel $\text{NaHgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
sur une face (110) de NaCl

On observe des chaînes d'octaèdres de Cl avec mercure central: $[\text{HgCl}_4]^{-2}_n$ de direction $[1\bar{1}0]$. Une rangée de Cl de ces octaèdres occupe les sites d'une rangée $[1\bar{1}0]$ de Cl de la face (110) de NaCl .

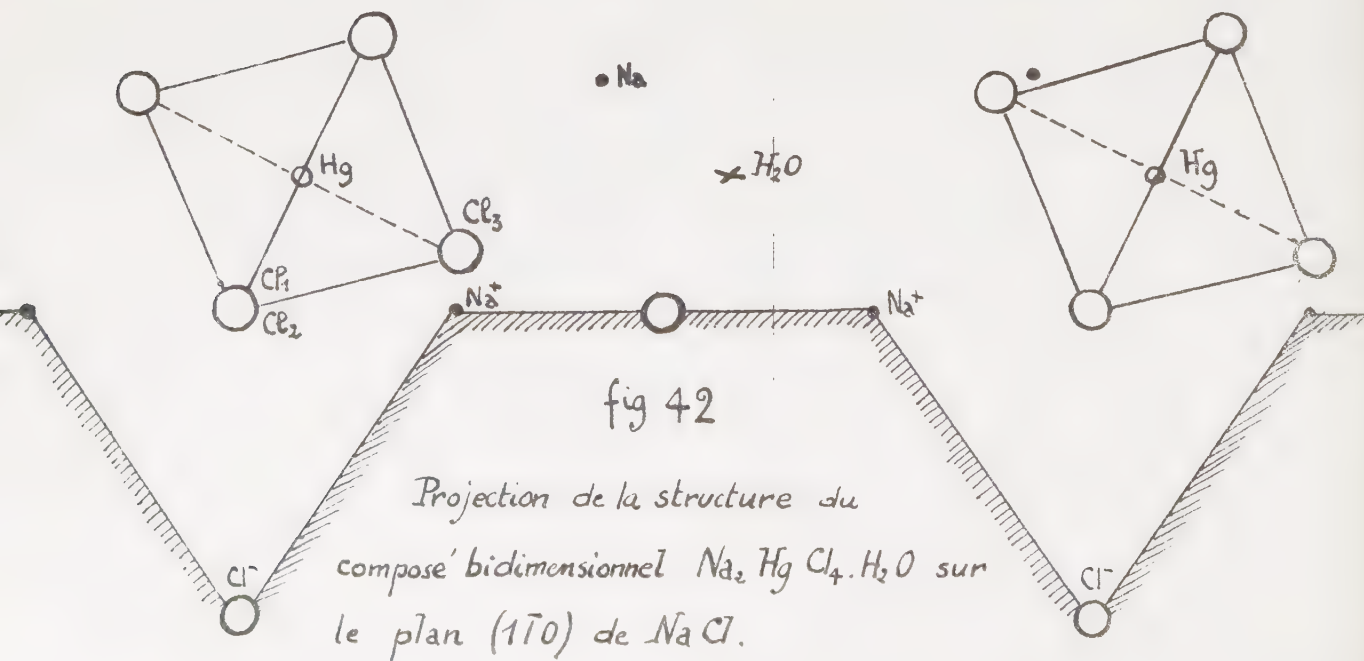
fig. 40

Projection sur la face (110) de NaCl du composé bidimensionnel $\text{Na}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



— Eléments de la structure du composé bidimensionnel, Eléments de la face (110) de NaCl, ---- Maille plane rectangle de $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$$1\text{\AA} = 1\text{cm}$$



$$b = 11,63 \text{ \AA} \sim 2 \times 5,64 \text{ \AA} \quad \text{écart : } + 2,6 \%$$

$$c = 8,39 \text{ \AA} \sim 2 \times 3,987 \text{ \AA} \quad \text{" : } 10,3 \%$$

Il est remarquable que les différents chloromercurates ont tous la forme d'aiguilles ; la croissance cristalline dans une direction correspond à la présence de chaînes d'octaèdres dans la structure que nous avons signalées précédemment. Ces chaînes sont simples dans le cas de K_2HgCl_4 , H_2O et $(\text{H}_3\text{O})_2\text{HgCl}_4$, H_2O . Le pas de ces chaînes est compris entre 4,16 et 4,4 Å ce qui correspond à 4 - 10 % près de la distance $a\sqrt{2}/2$ de NaCl. Il est même indiqué de retenir seulement la valeur la plus faible soit 4,16 Å, car la structure de $\text{Na}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ doit être plus voisine de celle de l'acide $(\text{H}_3\text{O})_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ car les dimensions de l'ion Na^+ sont plus proches de celles de H_3O^+ que de l'ion K^+ . En prenant ainsi : $c = 2 \times 4,16 = 8,32 \text{ \AA}$ nous aurions comme écart 4 % au lieu de 10,3 %

On peut très bien envisager que les ions HgCl_4^{2-} s'adsorbent sur les faces (110) de NaCl pour donner ces chaînes d'octaèdres qui se placeraient suivant la direction $[1 \bar{1} 0]$ et une rangée de Cl de la chaîne occuperait les sites d'une ligne de Cl de la face (110) de NaCl (fig. 40).

Ces chaînes d'octaèdres de Cl avec Hg au centre seraient reliées entre elles par des liaisons latérales assurées par des molécules d'eau, les deux liaisons OH de cette molécule seraient dirigées vers les sommets de deux octaèdres de Cl appartenant à deux chaînes voisines (fig. 40, 41 et 42) (51).

Si l'on considère le composé bidimensionnel représenté par la figure 40 il correspond à la composition stoechiométrique $\text{Na}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

IV.7 - COMPARAISON AVEC KCl

Il est intéressant de faire la comparaison avec KCl. D'abord selon Royer (2) en considérant la correspondance épitaxiale avec la face (010) de HgCl_2 cristallisé :

HgCl_2	NaCl	discordance %	KCl	discordance %
		$\Delta p/p \text{ HgCl}_2$		$\Delta p/p \text{ HgCl}_2$
$= 4,325 \text{ \AA}$	$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 2 & 2 & \end{bmatrix} = 3,987 \text{ \AA}$	+ 7,8	$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 2 & 2 & \end{bmatrix} = 4,44$	- 2,7
$= 5,963 \text{ \AA}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ & & \end{bmatrix} = 5,64 \text{ \AA}$	+ 5,4	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ & & \end{bmatrix} = 6,28$	- 5,3

La discordance est légèrement plus grande pour NaCl que pour KCl dans l'épitaxie avec HgCl_2 , ce qui devrait-être le contraire. Si l'on compare les chloromercurates aux structures de NaCl et de KCl (face 110), on constate que le pas des chaînes HgCl_4^{-2} concorde assez bien dans les deux cas :

$\text{K}_2 \text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $p = 4,45 \text{ \AA}$ face (110) KCl. $\text{Cl}-\text{Cl} = 4,44 \text{ \AA}$ écart $-0,2\%$

$\text{Na}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $p \sim 4,16 \text{ \AA}$ id NaCl $\text{Cl}-\text{Cl} = 3,98 \text{ \AA}$ " -4%

Mais la différence la plus grande porte sur la distance entre deux chaînes consécutives

b chloromercurate $11,63 \text{ \AA}$	{	discordance avec NaCl :	$+ 2,6 \%$
		"	KCl : $- 7,4 \%$

La maille du chloromercurate s'applique moins bien sur KCl (110) que sur NaCl (110). Les liaisons latérales seraient moins bonnes avec KCl qu'avec NaCl du fait qu'il y a un écart d'environ $1 \text{ \AA}$ entre la position de la 2ième chaîne et la ligne des $[\text{Cl}''1\bar{1}0]$ dont elle devrait occuper les sites. C'est ce qui explique probablement l'échec de nos tentatives pour mettre en évidence le dodécaèdre sur KCl, bien que Bonsdorf (14) et Royer (2) aient signalé son existence. D'autre part, en admettant que HgCl_2 ait une faible action sur KCl, comme on doit opérer avec des quantités importantes de HgCl_2 , l'observation est difficile sinon impossible du fait que le chloromercurate peu soluble apparaît sous forme de longs cheveux, puis la solution se prend rapidement en une masse blanche rayonnante.

V. - CONCLUSION

Il semble bien établi que la production de la forme $\{110\}$ pour les deux cas examinés dans notre travail soit respectivement due aux deux espèces chimiques : l'ion amphotère $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ dans le cas du glyocolle et l'ion HgCl_2^{2-} pour le chlorure mercurique.

Ces deux ions, bien que de nature différente ont tous les deux la possibilité de s'adsorber sur certaines surfaces cristallines en voie de croissance face (110) de NaCl pour constituer des chaînes linéaires. Le pas de ces chaînes, qui dans le cas du glyocolle est la distance $\text{NH}_3^+ - \text{O}^- = 2,75 \text{ \AA}$ sensiblement égale à la distance $\text{Na}^+ - \text{Cl}^- = 2,82 \text{ \AA}$, fait que celles-ci s'orientent parallèlement aux arêtes du cube sur une face (110). Le pas des chaînes $[\text{HgCl}_2^{2-}]$ est égal à $4,16 \text{ \AA}$ ce qui est avec une approximation peut être un n peu moins bonne, la distance $\text{Cl} - \text{Cl} = 3,98 \text{ \AA}$ de la face (110) de NaCl, de ce fait les chaînes macroioniques de chloromercurates s'orientent dans un sens perpendiculaire au précédent.

On pourrait, peut être par cette différence dans la direction d'adsorption des chaînes expliquer pourquoi les faces des dodécaèdres obtenus avec HgCl_2 sont parfaitement lisses (tout au moins à l'examen ordinaire) tandis qu'avec le glyocolle elles sont rugueuses avec une direction des stries parallèle à l'arête du cube. Le fait que le glyocolle a tendance à constituer des chaînes provient de son caractère dipolaire et en même temps de l'existence de liaisons hydrogène.

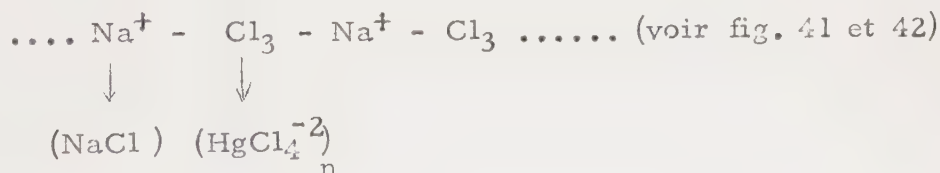
Nous savons que l'effet d'une impureté dépend de l'intensité de l'adsorption (52), celle-ci est la plus intense lorsqu'il y a :

- 1) des liaisons d'adsorption entre les atomes de l'impureté et de la face.
- 2) des liaisons latérales dans la couche d'adsorption.
- 3) des concordances paramétriques entre la structure de la couche d'adsorption et la face du cristal. Ces trois points ont été examinés dans le cas du glyocolle et du chlorure mercurique.

Une autre façon de voir les choses nous est donnée par la théorie des P.B.C. de Hartman et Perdok. Les files de croissance ou P.B.C. (periodic bond chain) sont des chaînes de liaisons fortes.

Il existe dans un cristal trois types de faces : les faces F qui contiennent deux ou plusieurs directions de P.B.C., les faces S qui n'en contiennent qu'une seule et les faces K qui n'en contiennent aucune. Dans NaCl il y a un seul P.B.C. important de direction $[100]$, c'est celui correspondant à la chaîne ... $\text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{Na}^+ - \text{Cl}^-$... dont le pas est $2,82 \text{ \AA}$, les faces (100) qui contiennent deux directions de P.B.C. perpendiculaires sont des faces F, les faces (110) qui n'en contiennent qu'une sont des faces S et les faces (111) sont des faces K. Considérons d'abord le glycocolle : nous avons vu que les ions dipolaires devaient s'adsorber suivant des chaînes de direction $[100]$, c'est-à-dire de même direction que les P.B.C. de la face (110) de NaCl. On ne peut pas dire qu'il y a création de liaisons latérales plus fortes qu'avant puisque les O^- du glycocolle sont dans les sites des Cl^- des gradins de la face $(110)_2$ et cette distance $\text{O}^- - \text{Cl}^- = 3,98 \text{ \AA}$ tout comme la distance $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$. En somme, l'adsorption du glycocolle sur (110) ne crée pas de P.B.C. supplémentaire. Et la face (110) de NaCl qui est une face S reste après adsorption du glycocolle une face S ce qui expliquerait pourquoi cette face ne croît pas couche après couche (52). Ceci se traduirait par la rugosité des faces dont la striation est parallèle aux files de croissance de direction $[100]$.

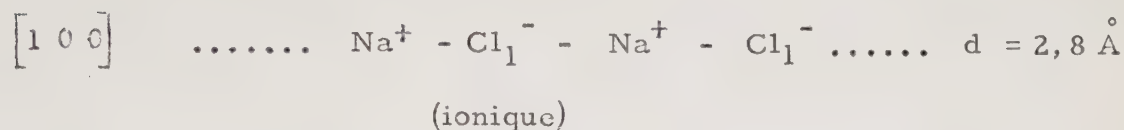
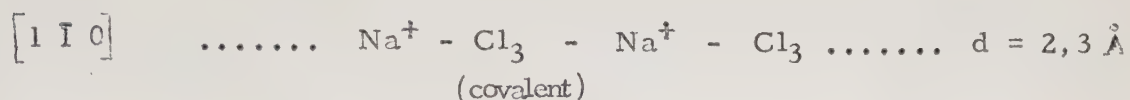
Le cas de HgCl_2 est différent, en effet la couche d'adsorption comprend des chaînes $[\text{HgCl}_4^{-2}]_n$ appartenant au composé bidimensionnel $\text{Na}_2 \text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ qui ont pour direction $[1\bar{1}0]$. L'impureté introduit donc un nouveau P.B.C. de direction perpendiculaire à celle du P.B.C. de NaCl existant déjà, de direction $[100]$. Cette direction est la suivante :



La distance Na - Cl de cette chaîne est certainement plus faible que celle correspondant à $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ de la structure de NaCl qui vaut $2,82 \text{ \AA}$. En effet, le Cl_3 de $[\text{HgCl}_4^{-2}]_n$ a un caractère covalent marqué car la distance $\text{Hg} - \text{Cl}_3$ est $\sim 2,3 - 2,4 \text{ \AA}$ ce qui est peu différent de la distance $\text{Hg} - \text{Cl} = 2,25 \text{ \AA}$ dans la molécule covalente HgCl_2 . Le rayon du Cl covalent est égal à $0,99 \text{ \AA}$ ce qui est fort différent du rayon du Cl ionique : $1,80 \text{ \AA}$.

Comme la face (110) de NaCl est bien plane et lisse, ceci implique une croissance couche par couche (52) donc, elle doit se transformer dans une face F.

Par l'intermédiaire du composé bidimensionnel, il y aurait deux P.B.C de directions perpendiculaires ce qui donnerait une face F. Ces P.B.C sont :



En résumé, il est intéressant de voir qu'une même face de NaCl, (110) peut se comporter différemment suivant la nature de l'impureté adsorbée : comme une face S dans le cas du glyco-colle et comme une face F dans le cas du chlorure mercurique, ce qui se traduit par une différence d'aspect de la face : stries dans la direction du P.B.C (1er cas), face bien lisse dans le second.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ROME de l'Isle. Cristallographie 2 ième Edition. 1783.I. p. 379
- (2) L. Royer. C.R. Acad. Sc. 1934 198 p. 585-1869
- (3) Bunn. Proc. Roy. Soc. A. 141 p. 567. 1933.
- (4) R. Boistelle, R. Gindt, R. Kern, R. Weiss, P. Charuit : Influence des ions ferri et ferrocyanure sur la forme extérieure des cristaux de NaCl. Intérêt industriel. Extr. Bull. Soc. Lor.Sc. 1962 n° 3
- (5) R. Boistelle, R. Kern, R. Weiss : C.R. Acad. Sc. 1962. t. 254 p. 1829-30
- (6) M. Bienfait, R. Boistelle, R. Kern : C.R. Acad. Sc. 1963.
- (7) M. Bienfait, R. Boistelle, R. Kern. Colloque Adsorption et Croissance cristalline 1965 n°152. Publ. CNRS
- (8) A. Johnsen. Wachstum and Auflösung der Kristalle. Engelmann Leipzig 1910
- (9) R. Kern. Bull. Soc. Fr. Min. Crist. 76. 1953. p. 356
- (10) P. Gaubert : Bull. Soc. Fr. Min. 38 1915 149
- (11) id id 167 1918 491
- (12) H. Seifert Fortschr. Min. 19 1935. 103
 id 20 1936. 324
 id 22 1937. 185
- (13) A. Neuhaus. Z. Krist. 97 1937. 28 - 112
 id 103 1941 297
 id 104 1942 197
 id 105 1944 161
- (14) H. Seifert. Z. Electrochem. 1952 54 n°4 p. 330
 " 1952 56 p. 331
 Structure and Properties of Solid Surfaces. Gomer. Smith
 Chicago 1953 et 1955 p. 364.
- (15) Ch. P. Fenimore, A. Thrailkill. The mutual habit modification of sodium Chloride and dipolar ions J. Amer. Chem. Soc. 1949 71 2714

- (16) H. Braune, G. Engelbrecht. Z. Phys. Ch. : 1931 p. 413
Über den Raman - Effekt in Salzlösungen.
- (17) H.J. Bernstein et W.H. Martin. The Raman Spectra of the Hydrochlorides of Various Compounds. 1937. Trans. Roy. Soc. Canad. 31 95.103.
- (18) Emelëus, Anderson. Moderns Aspects of inorganic Chemistry p. 166 1959
- (19) M. Defives Contribution à l'étude des réactions de réorganisation entre les composés tétrahalogénés du mercure en solution aqueuse D.E.S. Fac. Sciences Lille 1963.
- (20) J.H. Palm et Mac. Gillavry. Acta. Cryst. 16 1963. 963
- (21) P. Hartman. Colloque Adsorption et Croissance cristalline. Nancy 1965
Edit. CNRS n° 152 p. 18
- (22) Mac Gillavry, de Wilde, Bijvoet Z. Krist. 100 212. 1938 The Crystal structure of $K_2 Hg Cl_4 H_2O$.
- (23) E.J. Harmsen. The Crystal Structure of $NH_4 Hg Cl_3$
Z. Krist. 100 208 1938
- (24) A. Weiss et K. Damm : Zur Kenntnis des Natrium-trichloromercurats.
Z. Naturforsch. 1954. 9b. 82
- (25) K. Damm, A. Weiss. Zur Kenntnis der Chloroquecksilber-säuren
Z. Naturforschg. 10b 535-537 1955
- (26) M. Redouté, D.E.S. de Sciences Physiques NANCY 1963.
- (27) R. Kern Thèse Strasbourg 1953. p. 368. Etude du faciès de quelques cristaux ioniques à structure simple.
- (28) M. Bienfait, R. Boistelle et R. Kern. L'inversion de $\sqrt{100}/\sqrt{111}$ de type NaCl. 7ème Séminaire de la Schlucht. 9-13 Mars 1964. Théories et expériences relatives aux vitesses de croissance d'une face cristalline.
- (29) M. Redouté, R. Boistelle, R. Kern. Morphodromes de NaCl et adsorption des ions dipolaires du glycolle sur les faces (110) de NaCl. C.R. Acad.Sc. PARIS.
- (30) BJ Jerrum. Z. physical. Chem. 1923. 104 147
- (31) Pfeiffer. Ber. 1922. 55 1762
- (32) Glasstone. Physical Chemistry : Acids and Bases. p. 996

- (33) P. Groth. Chemische Krystallographie 1908. T II. 98
- (34) V. Grignard. Traité de Chimie Organique T XIII
- (35) P. Pascal. Nouveau traité de Chimie minérale T.V. p. 613
- (36) Raman et Krishnan. Nature 1928 122 882
- (37) Krishnamurti. Ind. Journ. Phys. 1931. 6 part. 1 p. 7
- (38) J.A. Rolfe, D.E. Sheppard, L.A. Woodward : Raman spectra of complex cadmium and mercuric halide anions in solution. Trans. Farad. Soc. 1954. 12 1275
- (39) L.A. Woodward et H.F. Owen. The Raman Spectra of Mercuric cyanide and the Tetracyanomercurate Ion. J. Chem. Soc. 1959 8 1055
- (40) L.A. Woodward. Über Raman effekt an Lösungen schwach ionisierter Salze. Phys. Z. 1930. 31 792.
- (41) M.L. Delwaulle , F. François, J. Wiemann. C.R. Ac.Sc. 1938 206 108
- (42) M.L. Delwaulle, F. François, J. Wiemann. C.R. Ac.Sc. 1938 207. 340
- (43) M.L. Delwaulle. 80e Congrès des Sociétés Savantes 1955. p. 41
- (44) Mathieu, Poulet. C.R. Ac. 1959 14 2079
- (45) J.A.A. Ketelaar. Structure de $\text{Ag}_2 \text{Hg I}_4$. Z. Krist. 1931 80 190
- (46) H. Brasseur et L. Pauling. The Crystal structure of Ammonium Cadmium chloride, $\text{NH}_4 \text{Cd Cl}_3$. J. Amer. Chem. Soc. 1938 60 2886
- (47) R. Luther Z. Physik. Chem. 1904. 47. 107
- (48) K. Damm et A. Weiss. Über die Hydrolyse des Quecksilber Chlorids. Z. Naturforsch. 1955. 10 b 534.
- (49) P.A. v. Bonsdorff. Pogg. Annalen 1829 17 261
- (50) P. Pascal. Nouveau traité de Chimie minérale T V. p. 25
- (51) Weill. C.R. Acad. Sc. 1953 236 2147
- (52) P. Hartman et R. Kern. Le changement de faciès par adsorption et la théorie des "PBC". C.R. Acad. Sc. 1964 258 p. 4591

TABLE DES MATIERES

I. <u>Introduction.</u>	I.1.	Historique	1
	I.2.	Définition d'un morphodrome	3
II. <u>Détermination des morphodromes</u>			5
	II.1.	<u>Cas des β faibles</u>	5
	II.2.	<u>Cas des β élevés</u>	5
		II.2.1. Principe de la méthode	5
		II.2.2. Usage du réfractomètre	6
		II.2.3. Critique de la mesure	7
	II.3.	<u>Détermination des courbes de solubilité</u>	7
		II.3.1. Solubilité de NaCl en présence	7
		de glyocolle	
		II.3.1.1. Principe	7
		II.3.1.2. Opération pratique	8
		II.3.2. Solubilité de NaCl en présence	9
		de HgCl ₂	
III. <u>Cas du glyocolle</u>			11
	III.1.	<u>Résultats expérimentaux</u>	11
	III.2.	<u>Influence du pH</u>	11
		III.2.1. Etude des solubilités de NaCl en présence ..	12
		de glyocolle en fonction du pH.	
		III.2.2. Détermination des formes cristallines et	13
		du pH des solutions.	

